

**Funkcionális és gemini tenzidek önrendeződésének jellemzése tömbfázisban  
és szilárd/folyadék határfelületen**

**Ph.D. értekezés**

**Páhi Barbara Annamária**

okleveles vegyész

**Témavezető: Dr. Király Zoltán**

Egyetemi docens

**Kémia Doktori Iskola**

**Fizikai Kémiai és Anyagtudományi Tanszék**

**SZTE TTIK**

**2010**

**Szeged**

## Tartalomjegyzék

1. Bevezetés és célkitűzések.....	3
2. Irodalmi áttekintés.....	5
2.1. A mosószerek története .....	5
2.2. Tenzidekről általában .....	6
2.3. Funkcionális tenzidek.....	7
2.4. Gemini tenzidek .....	8
2.5. Cocogem tenzidek .....	9
2.6. Tenzidek vizes oldalainak fizikai-kémiai tulajdonságai .....	10
2.7. A micellaképződés termodinamikája .....	14
2.8. Titrációs mikroklorimetria.....	16
2.9. Híg oldatok adszorpciója szilárd felületen .....	18
2.9.1. Adszorpció izotermák meghatározása sztatikus módszerrel .....	19
2.9.2. Adszorpció izotermák meghatározása dinamikus módszerrel.....	20
2.10. Tenzidadszorpció szilárd/folyadék ( $S/L$ ) határfelületen .....	25
2.11. A tömegspektrometria elméleti alapjai.....	28
3. Kísérleti rész.....	31
3.1. Kísérleti anyagok.....	31
3.2. Kísérleti módszerek.....	32
3.2.1. Titrációs mikroklorimetria.....	32
3.2.2. Nagyhatékonyságú folyadékkromatográfia (HPLC) alkalmazása dinamikus adszorpció mérésére.....	34
3.2.3. Tömegspektrometria.....	37
3.2.4. Konduktometriás titrálás .....	42
3.2.5. BET fajlagos felület meghatározása.....	42
3.2.6. Röntgendiffrakció (XRD) mérések.....	42
4. Eredmények és értékelésük .....	43
4.1. (1 <i>R</i> ,2 <i>S</i> )-(–)- <i>N</i> -dodecil- <i>N</i> -metilefedrinium-bromid (DMEB) királis tenzid mérési eredményei.....	43
4.1.1. A DMEB tömegspektruma.....	44
4.1.2. A DMEB micellaképződésének konduktometriás vizsgálata .....	45
4.1.3. A DMEB micellaképződésének termodinamikai analízise.....	50
4.1.4. A DME-M organokomplex szerves közegű szuszpenzióinak röntgendiffrakciós vizsgálata .....	54
4.2. $\alpha,\alpha'$ -[2,4,7,9-tetrametil-5-decil-4,7-diil]bis[ $\omega$ -hidroxil-poli(oxietilén)] (Surfynol 465) nemionos gemini tenzid mérési eredményei.....	57
4.2.1. A Surfynol 465 tömegspektruma .....	58
4.2.2. A Surfynol 465 micellaképződése desztillált vízben .....	60
4.2.3. Alkohokok hatása a Surfynol 465 micellaképződésére .....	64
4.2.3.1. 40 mM <i>n</i> -propanol, <i>n</i> -butanol, <i>n</i> -pentanol, <i>n</i> -hexanol hatása a Surfynol 465 micellaképződésére .....	65
4.2.3.2. Surfynol 465 micellaképződésének hőmérsékletfüggése 40 mM <i>n</i> -pentanol jelenlétében.....	68
4.2.3.3. Surfynol 465 micellaképződésének hőmérsékletfüggése 20 mM <i>n</i> -hexanol jelenlétében.....	69

4.2.3.4. n-pentanol és n-hexanol koncentrációjának hatása a Surfynol 465 micellaképződésére .....	72
4.2.4. Karbamid hatása a Surfynol 465 micellaképződésére.....	73
4.2.4.1. Karbamid koncentrációjának hatása a Surfynol 465 micellaképződésére .....	74
4.2.4.2. A Surfynol 465 micellaképződésének hőmérsékletfüggése 5 M karbamid jelenlétében.....	75
4.3. A bisz(4-(2-dodecil)benzol-szulfonát)-Jeffamin só (DBSJ) anionos gemini tenzid mérési eredményei .....	79
4.3.1. A DBSJ tömegspektrumai .....	79
4.3.2. A DBSJ micellaképződésének konduktometriás vizsgálata.....	81
4.3.3. A DBSJ micellaképződésének termodinamikai analízise .....	83
4.3.4. A DBSJ dinamikus adszorpciója áramlásos rendszerben .....	87
4.3.5. A DBSJ nemionos gemini tenzidet tartalmazó keverékek dinamikus adszorpciójának vizsgálata áramlásos rendszerben .....	91
4.3.6. A DBSJ dinamikus adszorpciójának LC-MS vizsgálata algyői homokkövön.....	95
5. Összefoglalás.....	101
6. Irodalomjegyzék.....	106
7. Summary .....	110
8. Köszönetnyilvánítás .....	115
9. Függelék .....	116
9.1. Mikrokalorimetriás mérések kiértékelése .....	116

## 1. Bevezetés és célkitűzések

Az SZTE Kolloidkémiai Tanszékén közel három évtizede folynak felületaktív anyagokkal kapcsolatos kutatások. E kutatómunka magába foglalja a kationcserélő agyagásványok organofilizálását kationos tenzidekkel; anioncserélő réteges szerkezetű kettős hidroxidok organofilizálását anionos tenzidekkel; emulziók, mikroemulziók és katalitikusan aktív nemesfém nanorészecskék stabilizálását ionos és nemionos tenzidekkel; és a tenzidek önrendeződésén alapuló, mezopórusos szerkezetű anyagok előállítását ún. templát módszerrel.

Az elmúlt évtizedek során a klasszikus tenzidek (pl. alkil-trimetil ammónium haloidok; alkil-szulfátok és alkil-szulfonátok alkáli sói; alkilezett vagy alkilarilezett polietilén-glikol származékok) tulajdonságait már alaposan feltérképezték, és így e tenzidek (egyébként igen széleskörű) alkalmazási lehetőségei többé-kevésbé ismertté váltak. Napjainkban előtérbe kerültek az új típusú tenzidek (pl. az iker-szerkezetű gemini tenzidek; funkcionális tenzidek) szintézisére irányuló kutatások, illetve e tenzidek tulajdonságainak és alkalmazási lehetőségeiknek kiterjedt vizsgálata.

Gyakorlati felhasználásuk során a tenzidek nanoszerkezeteket alkotnak, molekula szerkezetükből adódóan spontán önrendeződésre képesek mind oldatban, mind határfelületeken. Micellaképződésük valamint szilárd/folyadék (S/L) határfelületi adszorpciójuk hajtóereje termodinamikai okokra vezethető vissza. A termodinamikai hajtóerő tanulmányozásának közvetlen, és egyben legfontosabb kísérleti módszere a mikrokolorimetria. Kutatásaim egyik célja volt, hogy egy funkcionális tenzid, az (1*R*,2*S*)-(–)-*N*-dodecil-*N*-metilefedrinium-bromid (DMEB) királis kationos tenzid micellaképződését vizsgáljam konduktometriás titrálással és titrációs mikrokolorimetriával. Feladatomból volt, hogy a tenziddel hidrofil montmorillonitot organofilizáljak és szerves közegű szuszpenziókat készítek annak eldöntésére, hogy a DMEB alkalmas-e a montmorillonit kellő mértékű hidrofóbizálására, így elősegítve az organokomplex duzzadását alkalmasan megválasztott szerves közegben. Az immobilizált efedrin származék ugyanis olyan heterogenizált homogén katalizátornak tekinthető, amely potenciális lehetőséget ad enantioszelektív katalitikus reakciók kivitelezésére.

Feladataim közé tartozott további két, a MOL Magyar Olaj- és Gázipari Nyrt-től kapott, új típusú gemini tenzid, az  $\alpha,\alpha'$ -[2,4,7,9-tetrametil-5-decil-4,7-diil]bis[ $\omega$ -hidroxil-poli(oxietilén)] (Surfynol 465, S465) nemionos és a bisz(4-(2-dodecil)benzol-szulfonát)-Jeffamin só (DBSJ) anionos gemini tenzid micellaképződésének vizsgálata is, előszűrőként

annak eldöntésére, hogy ezek a vegyületek alkalmazhatók-e ún. fokozott hatékonyságú, harmadlagos kőolajkiszorítási eljárásokban (Enhanced Oil Recovery, EOR).

Az EOR szempontjából fontos paraméter a tenzidadszorpció mértéke a tárolókőzetben. Célul tűztem ki, hogy dinamikus módszerrel meghatározzam e két tenzid adszorpció izotermáját algyői homokkő felületén, valamint az EOR folyamatok során adszorpció veszteségnek tekinthető adszorbeált anyagmennyiségeket. Ehhez ki kellett dolgoznom a valós folyamatot szimuláló, dinamikus adszorpció mérés technikáját; összeállítani egy automatizált frontális oszlopkromatográfiás mérőrendszert; kidolgoznom a mérési eredmények kiértékelésének módját.

A vizsgált, polidiszperz tenzidek molekulatömeg eloszlásának meghatározására alkalmas módszer a tömegspektrometria. Feladatomban volt egy tömegspektrometriás detektorral kombinált folyadékkromatográfiás rendszer (HPLC-MS) beüzemelése, tenzidek vizsgálatára történő optimalizálása. Célt volt a polidiszperz tenzidek molekulatömeg eloszlásának meghatározása után, az EOR folyamatok szempontjából alkalmas minták adszorpciójának és deszorpciójának komponens-szelektív vizsgálata. A mérések kivitelezéséhez alkalmassá kellett tennem a HPLC-MS mérőrendszert. Kutatómunkám további célja volt a fenti, újszerű mérőrendszer alkalmazásával elért eredmények kiértékelési módszerének kidolgozása is.

Munkám tehát nem csak alapkutatás jellegű, mert a megtervezett méréseket a gyakorlati alkalmazhatóság motiválta.

## 2. Irodalmi áttekintés

### 2.1. A mosószerek története

A gyakorlatban a legkülönbözőbb területeken használnak nedvesítő-, diszpergáló- és emulgeáló szereket, mosóaktív anyagokat, habképzőket, melyek túlnyomó része kolloidkémiailag szempontból felületaktív anyag (tenzid). Ezeket a vegyületeket az angol szakirodalom surface active agent, azaz surfactant névvel jelöli.

A víz tisztító tulajdonságát már az őskorban ismerték az emberek. A legismertebb felületaktív anyag a szappan volt [1], melyet a leírások alapján a sumérok is ismertek. Az első szappan-szerű anyagot Babilon feltárásánál találták, agyagedényekben i.e. 2800-ból. Az ókori egyiptomiaknál már hagyomány volt a fürdőzés. Az Ebers-papirusz szerint állati és növényi eredetű olajokból alkálisókkal olyan szappan-szerű anyagot nyertek, mellyel testüket és ruháikat is tisztítani tudták. Ezzel majdnem egyidőben Mózes is „kötelezte” az izraelitákat a testi és lelki tisztálkodásra, akik állati zsiradékot vagy növényi olajat főztek hamuzsírral, s így vízben jól oldódó, síkos anyagot kaptak [2].

Az első szappanszerű anyagok tehát növényi hamu, növényi vagy állati olajok és illatanyagok felhasználásával készültek. Előállításuk módja teljes körű titok volt, s meglehetősen drága, ezért mint tisztítóeszköz sokáig nem tudott széles körben elterjedni. A szappanfőző mesterség Európában a VII. században jelent meg Angliában, s elterjedését a keresztes lovagok segítették elő. A szappankészítés azután kezdett gazdaságossá válni, mikor Nicolas Leblanc francia kémikus feltalálta a szódagyártást. Tömeges előállítása végül a XVIII. században kezdődött, miután Michel Eugene Chevreuil kutatásaival megalapozta a szappangyártás kémiáját, majd az 1800-as évek közepén Ernest Solvay belga kémikus nátrium klorid használatával forradalmasította a szódagyártást. Ennek eredményeképpen jobb minőségű és nagy mennyiségű alapanyagot szolgáltatott a szappangyártáshoz [3].

Az első szappangyár a XVII. században nyílt meg Toloun városában. A következő évszázadra Marseille lett a szappangyártás központja, ám még ezután is mintegy száz évnek kellett eltelnie, hogy a szappan minden európai háztartásban elterjedjen. Addigra már a mosás rítusa is közkeletű volt, hiszen a tisztaság egyféle státuszszimbólummá vált. Nem sokkal ezután felismerték, hogy a tisztaság elősegíti bizonyos betegségek és fertőzések elkerülését. Ebben az évszázadban még kizárólag a szappant használták mosásra, de hamarosan elterjedtek a közösségi mosóházak, amelyek könnyebbé és egyszerűbbé tették a mosást. Magyarországon a nagyobb bérházakban volt mosókonyha, a többség azonban lakása

konyhájában mosott. A magyar gazdasszonyok többnyire házilag főzték a szappant, jobbra a disznóölés utáni zsiradék fölös maradványaiból és lúgból. A lúgot előbb a fahamu forrázatából nyerték, később boltban vásárolták.

1916-ban fejlesztették ki Németországban az első szintetikus mosószert, mert az első világháború alatt és után egyre nehezebben lehetett hozzáférni a szappan alapanyagaihoz, főleg a zsírokhoz. A szintetikus mosószerekben pedig nincsen szappan. Az első mosószereket (detergenseket) különösen kézmosásra és mosodákban finom textíliák mosására használták. Az áttörést 1946-ban az Egyesült Államokban „épített” detergensek hozták, melyek „építő anyagot” és hatóanyagként tenzidet, más néven felületaktív anyagot tartalmaztak. A felületaktív anyagok előállítása illetve szintetizálása a második világháború után indult rohamos fejlődésnek, s ezzel egyidőben megkezdődött tulajdonságainak és előállítási lehetőségeinek szisztematikus tanulmányozása is. Manapság a szintetikus tenzidek felhasználása már régóta meghaladja a szappanokét.

## 2.2. Tenzidekről általában

A kolloidkémiaán belül külön anyagcsoportot alkotnak az asszociációs kolloidok. Gyakorlati szempontból legfontosabb alcsoportjuk a tenzidek [4-6].

A tenzidmolekulák aszimmetrikusan poláris szerkezetűek: egy viszonylag nagyméretű apoláris részből (pl.  $CH_3 - (CH_2)_n -$ ), és egy poláris fejcsoporthoz (nemionos tenzid esetén, pl.  $-(OCH_2CH_2)_mOH$ ) állnak.

A tenzideknek kémiai szerkezetük szerint a következő alaptípusait különböztetjük meg:

- anionos tenzidek: a hidrofób csoporthoz negatív töltésű fejcsoporthoz kötődik
- kationos tenzidek: a hidrofób csoporthoz pozitív töltésű fejcsoporthoz kötődik
- nemionos tenzidek: a hidrofób csoporthoz nem disszociáló hidrofíl rész kapcsolódik
- amfoter tenzidek: a molekula hidrofíl része ikerionos természetű

Ma már rendkívül nagyszámú változatos szerkezetű tenzidet ismerünk, köztük olyanokat, amelyek szerkezete a fenti alaptípusoktól alapvetően különbözik.

Vizes oldatokból a tenzidmolekulák monomolekulás réteg formájában irányítottan adszorbeálódnak, ennek következtében nagymértékben csökkentik az egymással érintkező fázisok határfelületi feszültségét a Hardy-Harkins elv értelmében (a poláris fejcsoporthoz a poláris fázis, az apoláris alkilánc az apoláris fázis irányába orientálódik). Bár híg vizes oldatokban a felületaktív anyagok számos tekintetben úgy viselkednek, mint a közönséges oldott anyagok, a koncentráció növekedtével egy viszonylag jól definiált, szűk koncentráció

tartományt elérve, illetve azt meghaladva számos fizikai-kémiai tulajdonság (így például a felületi feszültség) hirtelen megváltozik. Ennek oka kolloid méretű stabilis asszociátumok, ún. micellák (tipikusan 30-100 molekulából álló gömb alakú asszociátumok) képződése. Azt a koncentrációt, amely felett a micellaképződés jelentőssé válik, kritikus micellaképződési koncentrációnak (cmc: critical micelle concentration) nevezik. A micellaképződés spontán folyamata termodinamikai okokra vezethető vissza. Gyakorlati alkalmazás szempontjából a cmc a tenzidek egyik legfontosabb jellemzője. Felhasználási körük rendkívül széles: nedvesítőszer, emulgeálószer, mosószer, habképző- és gyűjtőanyagok, stb.

## 2.3. Funkcionális tenzidek

Azokat az amfipatikus molekulákat, melyek szerkezetükben új kémiai és biokémiai tulajdonságokkal rendelkező funkciós csoportot tartalmaznak, funkcionális tenzideknek nevezzük [7]. A funkciós csoportok lehetnek redox-aktív, fény-érzékeny, polimerizálhatóak, melyek következtében a tenzidmolekulák - felületaktivitásuk megőrzése mellett - új, specifikus tulajdonságot kapnak. Két aminosavból és egy alkiláncból álló peptid-alapú amfifilek alkiláncát egy metilén csoporttal bővítve teljesen eltérő szerkezetű asszociátumokat állítottak elő [8]. Anionos és kationos tenzidek keveréke (katanionos tenzidek [9,10]) spontán módon alkothat vezikulákat az oldat tulajdonságaitól függően. Szénhidrát-alapú katanionos tenzidek egész sorát szintetizálták [11], melyek egyaránt alkotnak vezikulákat, lamellákat, hélix formákat és cső alakokat is. Redox-aktív amfifileket állítottak elő [12-14] redox-aktív (ferrocén) vagy fény-érzékeny (azo-benzol) funkciós csoportokkal. Polimerizálható funkciós csoport segítségével nanopórusos szerves kompozitot hoztak létre [15], amit katalízishez használtak.

A funkcionális tenzidek amfifil karaktere azért is fontos, mert a határfelületeken történő irányított adszorpciójuk következtében az adott felületet könnyen funkcionálizálhatjuk a felületaktív anyag funkciós csoportjával [16].

A funkcionális tenzidek nagy része komplex szerkezetű, királis. Egy kiralitásközpont konfigurációjának változásával például drasztikusan módosul a tenzidaggregátumok morfológiája és szimmetriája [8]. Királis peptidamfifilek alkothatnak kétdimenziós kristályformákat is [17]. Minden szerkezeti változás különféle alkalmazási lehetőségeket eredményez. Királis tenzideket használnak racém komponensek oldatban történő elválasztására [18,19], enantioszelektív szintézisre [20,21], királis mezopórusos szilika szintézisére [22], ketonok enantioszelektív redukciójára [23]. Széleskörűen alkalmazhatók

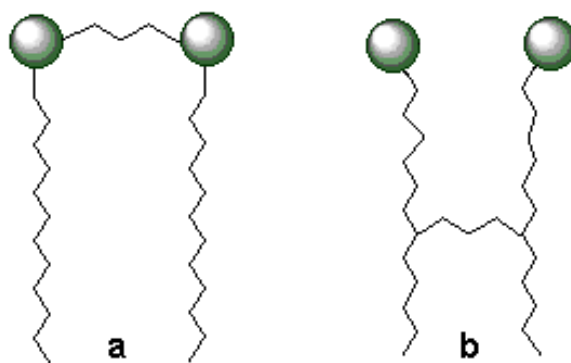


enantiomerek kromatográfiás (gáz- és folyadékkromatográfia és micelláris elektrokinetikus kapilláris kromatográfia) és elektroforetikus elválasztására [24-29] illetve katalitikus reakciókban [30,31].

A tenzidmolekulák amfifil tulajdonságai tehát befolyásolhatók funkciós csoportokkal, attól függően, hogy az adott funkciós csoport milyen polaritású és hol helyezkedik el a molekulában. A tenzidek szoros illeszkedése és határfelületi orientációja miatt a funkciós csoportok egy helyre tömöríthetők, s így az általuk kiváltott hatás nagymértékben fokozódik [16].

## 2.4. Gemini tenzidek

A gemini tenzidek olyan típusú molekulák, amelyeknek két hidrofíl és két hidrofób csoportjuk van. A két tenzid monomert kémiai kötással köti össze egy kisméretű csoport, az ún. „spacer” [32-35] (1. ábra). A gemini tenzidek a hagyományos tenzidekhez hasonlóan lehetnek anionos, kationos és nemionos karakterűek, tulajdonságaik azonban igen eltérőek [36]. Legfontosabb eltérés az, hogy a gemini tenzidek kritikus micellaképződési koncentrációja egy-két nagyságrenddel kisebb, mint a nekik megfelelő összetételű illetve szerkezetű monomer tenzideké [37]. Ezért egy adott felhasználási területen lényegesen kevesebb gemini tenziddel érhető el ugyanaz a felületaktív hatás, mint a vele analóg normál tenziddel.



1. ábra: a) gemini tenzid; b) bolaform tenzid.

A hidrofíl csoportok különböző kapcsolódásának következtében a cmc értékek is eltérőek.

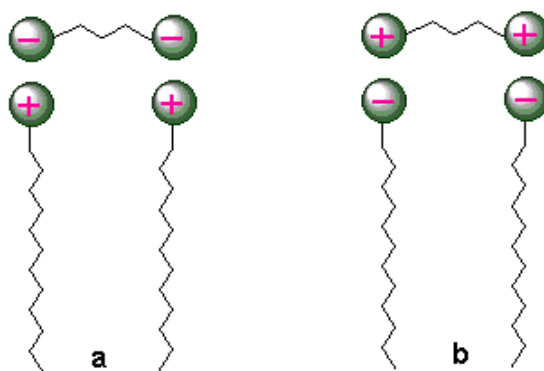
A cmc a „spacer” szénatomszámának növelésével is változtatható, kationos tenzidek esetén öt körüli értékénél maximumot ér el [38].

A gemini tenzidek kutatása során sokáig nem derült ki, hogy felületaktivitása miért nagyobb, mint a hagyományos tenzideké, ugyanis azt feltételezték, hogy ha a hidrofób csoport alkiláncának szénatomszáma megegyezik mindkét típusnál, akkor felületi tulajdonságaik is

hasonlóak lesznek. A szénlánc növekedésével megnövekszik a tenzidek felületi aktivitása [39], aminek következtében a cmc lecsökken. Ez az alkyllánc hosszának növekedése miatt bekövetkező hidratburok torzulásának köszönhető. A tenzidek felületaktivitása elsősorban a víz szerkezetében bekövetkező változásokra vezethető vissza. (hidrofób effektus [7,8,40,41]). A szénlánc hosszának növekedése azonban a tenzidek vízben való oldhatóságának csökkenését eredményezi, és korlátozza használhatóságukat vizes közegben. A gemini tenzidek vízóldhatósága a két hidrofil csoport jelenléte miatt igen megnő, ezért tartalmazhat a molekula még hosszabb szénatomszámú alkylláncot vízóldhatóságának számottevő csökkenése nélkül, és ennek eredménye a nagy felületaktivitás. Éppen ezért egy adott felhasználási körben kevesebb tenzidre van szükség, a szintéziséhez pedig kevesebb alapanyag kell.

## 2.5. Cocogem tenzidek

Az elmúlt években megjelent, tenzidekkel kapcsolatos szakirodalmakban olyan új típusú felületaktív anyagokról is olvashattunk, melyeknek szerkezete eltér a gemini tenzidekétől. A cocogemként (counterion coupled gemini) [9,42] elnevezett tenzidek oldataikban nehezen disszociáló, ionpár jellegű vegyületek, melyekben kettő vagy három felületaktív csoport kapcsolódik a geometriailag jól definiált központi ionpárhoz. A gemini tenzidekhez hasonlóan itt is megkülönböztethetünk kationos és anionos jellegűeket. Ezeknek a szematikus szerkezete látható a 2. ábrán.



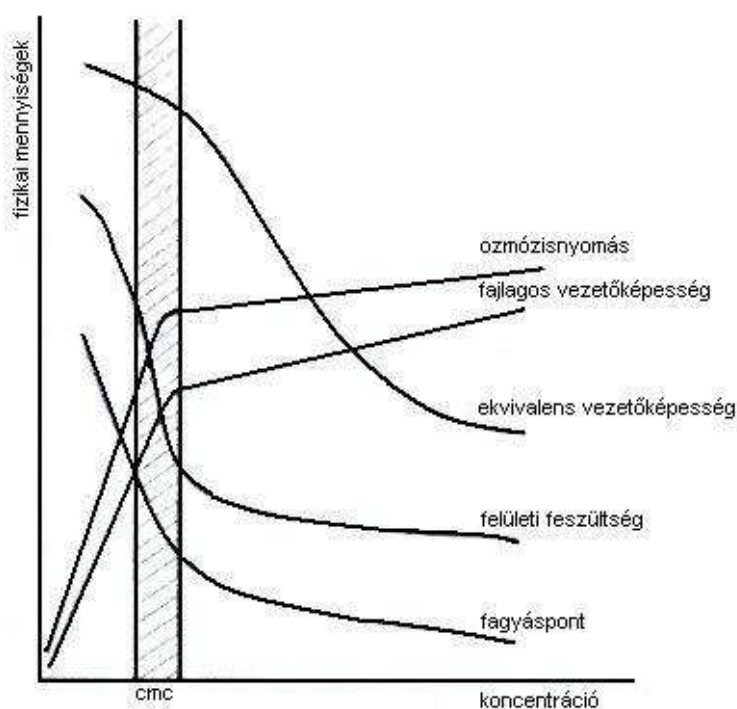
2. ábra: Cocogem tenzidek: a) kationos b) anionos.

Konkrét példával illusztrálva, két dodecil trimetilammónium kationt köt össze egy tereftalát anion, vagy két dodecilszulfát aniont kapcsol össze egy butildiammónium kation.

## 2.6. Tenzidek vizes oldalainak fizikai-kémiai tulajdonságai

A tenzidek vizes oldalainak fizikai-kémiai tulajdonságai jellegzetes, a „hagyományos” oldatoktól eltérő koncentrációfüggést mutatnak [43-45]. Kellően kis koncentrációnál ezek a tulajdonságok (felületi feszültség, fajlagos és ekvivalens vezetőképesség, ozmózisnyomás, gőznyomáscsökkenés, fagyáspontcsökkenés, stb.) a koncentrációval arányos változást mutatnak. Tehát az ionos tenzidek közönséges elektrolitként, a nemionos tenzidek pedig kis molekulájú, nem disszociáló vegyületként viselkednek. Nagyobb koncentrációknál viszont a vizsgált tulajdonságokat leíró függvények menetében jelentős változás mutatkozik.

Az említett fizikai mennyiségeket a tenzidkoncentráció függvényében ábrázolva jellegzetes, többé-kevésbé éles töréspontot mutató görbék adódnak. A tulajdonságok ilyen jellegű változása az asszociációval, az oldatban keletkezett kolloid méretű aggregátumok, a micellák képződésével értelmezhető. A töréspontnak megfelelő koncentráció a kritikus micellaképződési koncentráció, cmc.



3. ábra: Tenzidoldatok néhány fizikai-kémiai tulajdonságának koncentrációfüggése.

Az aszimmetrikus felépítésű tenzidmolekulák a folyadék/gáz (L/G) határfelületen irányítottan adszorbeálódnak, és ezáltal a tiszta oldószerhez viszonyítva csökken az oldat felületi feszültsége. A Hardy-Harkins elvnek megfelelően, az apoláris csoport a levegő fázis irányába, a poláris fejcsoport a vizes fázis irányába mutat. Egy adott tenzid koncentrációjának növelésével csak egy bizonyos, viszonylag kis koncentrációig csökken jelentősen a felületi

feszültség. A tenzid mennyiségének további növelésével a felületi feszültség már nem, vagy csak nagyon kis mértékben változik. A határfelületen adszorbeálódott mennyiség az oldatban lévő monomermolekulák koncentrációjától függ. Nagyobb tenzidkoncentrációnál viszont a tenzidmolekulák asszociálódnak, micellák képződnek, és pedig annál nagyobb mennyiségben, minél nagyobb a koncentráció. Bizonyos koncentrációtól, ahol a micellák képződése megindul, az oldott monomermolekulák mennyisége már nem növekszik, így a felületi borítottság és a felületi feszültség gyakorlatilag állandó. A folyadék/folyadék (L/L) határfelületi feszültség változása is hasonló koncentrációfüggést mutat az L/G felületi feszültség változásához.

Ionos tenzidek fajlagos vezetőképessége a cmc-t követően lényegesen kisebb mértékben növekszik, az ekvivalens vezetőképesség pedig rohamosabban csökken, mint a cmc előtt. Az oldatok vezetőképessége az ionok, illetve a töltéshordozók mennyiségétől és mozgékonyaságától függ.

Híg oldatokban az ionos tenzidek jól disszociálnak, és mindkét ion (kation és anion, ill. felületaktív ion és ellenion) a töltésével ellentétes töltésű pólus felé vándorol, minőségétől függően eltérő sebességgel. A tenzidkoncentráció növelésével az ionok mennyisége növekszik, és ezzel arányosan a cmc-ig az oldat fajlagos vezetőképessége is nő. Nagyobb koncentrációnál a tenzidionokból elektromos töltésű micellák képződnek, amelyek elektrosztatikusan maguk köré vonzzák az ellenionok egy részét (töltésárnyékoló hatás). A micellaképződés miatt a töltéshordozók mennyisége a tenzidkoncentráció növelésével kisebb mértékben növekszik, mint a cmc-nél kisebb koncentrációnál. A micellaionok mozgékonyasága is sokkal kisebb, mint a tenzidionoké.

A kritikus micellaképződési koncentráció az adott körülmények között lévő tenzidoldat asszociációképességére jellemző. Minél nagyobb az asszociációra való hajlam, annál kisebb koncentrációnál következik be a micellaképződés. Hogy mikor, az elsősorban a tenzidmolekulák szerkezetétől függ. Befolyásolja a poláris csoportok száma, molekulán belüli elhelyezkedése, az apoláris lánc hossza és szerkezete, valamint a közöttük működő erőhatások. A molekulák közötti erőhatásokat oldatban alapvetően a molekula különböző csoportjainak az oldószer-molekulákkal való kölcsönhatása, azaz a molekula solvatációs állapota határozza meg. Vizes közegben az apoláris rész méretének növekedésével rohamosan nő az asszociációs hajlam, a cmc pedig csökken. A poláris rész hidrofilitása, valamint ionos tenzidek esetén a disszociációképesség is lényeges szerepet játszik. Az oldékonyság annál nagyobb, az asszociációra való hajlam annál kisebb, minél hidratáltabb a molekula, illetve

minél nagyobb méretű a disszociáció. Nemionos tenzidek asszociációs hajlama általában nagyobb, mint az ionosaké.

A tenzidek cmc értékét befolyásolja a molekula hidrofilitása, vagyis a poláris csoportok minősége, száma és elhelyezkedése a molekulában. Ionos tenzidek esetén az ellenionok fajtája, nemionos tenzideknél a hidrophil csoport mérete, például az etilén-oxid lánc hossza is lényeges. Különböző poláris csoportot tartalmazó ionos tenzidek cmc értékei ugyanolyan nagyságrendűek, ha azonos az alkillánc hossza. Nagyságrendekkel kisebb viszont a cmc, ha a molekula hidrophil része nemionos.

A poláris csoportok számának növekedése a molekula hidrophilitását és így a cmc-t is növeli. A poláris csoport helyzetének megváltozása is befolyásolja a cmc értékét. Minél aszimmetrikusabb a molekula, tehát minél inkább az alkillánc végén helyezkedik el a poláris csoport, annál kisebb a cmc.

Oldott elektrolitok az ionos tenzidek asszociációs viszonyait befolyásolják, egyrészt csökkentik a disszociációfokot, ezáltal csökken a molekula hidrophilitása, másrészt rontják a hidratációt, így csökken a tenzid vízzoldhatósága. Ezek a hatások csökkentik a cmc-t.

A hőmérséklet hatása szempontjából nagy a különbség az ionos és a nemionos tenzidek viselkedésében. Az ionos tenzidek oldhatósága a hőmérséklet növelésével kezdetben kismértékben, egy adott hőmérséklettől kezdve pedig ugrásszerűen növekszik. Ezt a kritikus oldási hőmérsékletet Krafft-pontnak nevezzük [46-48]. Micellaképződésről csak a Krafft-pont felett beszélhetünk.

Amikor az oldott tenzid koncentrációja eléri, ill. meghaladja a cmc-t, megkezdődik a micellák képződése. A micellakeletkezés miatt az egyedi, aggregálatlan ionok koncentrációja nem, vagy csak kisebb mértékben növekszik az össz-tenzidkoncentráció növekedésével. A hőmérséklet további, Krafft-ponton túli növelésével ezért igen jelentősen megnövekszik a feloldott tenzid mennyisége. A tenzidionok nagy részéből ugyanis micellák keletkeznek, és csak az ugrásszerűen megnövekedett oldékonyság következtében maradhat elegendő egyedi tenzidion az oldhatósági egyensúly fenntartásához. Az ionos tenzidek Krafft-pontja az alkillánc hosszával együtt növekszik. Ez az apoláris csoportok kölcsönhatásának nagyobbodásával magyarázható. Nemionos tenzidek oldhatósága vízben egy jellemző hőmérséklettől, az ún. felhősödési vagy zavarosodási ponttól (cloud-point) kezdve hirtelen csökken [49]. A hőmérséklet emelésével a micellák mérete növekszik, az oldat megzavarosodik, majd két fázisra válik szét. A jelenség úgy magyarázható, hogy a nemionos hidrophil egységek, pl. az etilén-oxid szegmensek hidratációja a hőmérséklet növekedésével erőteljesen csökken, mert felszakadnak az etilén-oxid lánc és a vízmolekulák közötti

hidrogénhíd kötések. Minél hosszabb a molekulán az etilén-oxid lánc, annál magasabb a zavarosodási hőmérséklet. A zavarosodási hőmérsékletet az oldott elektrolitok dehidratáló hatásuk miatt csökkentik, koncentrációjukkal növekvő mértékben.

A kritikus micellaképződési koncentráció jelentős mértékben változik a hőmérséklettel. Általánosságban azt várnánk, hogy a hőmérséklet növelése az asszociáció mértékét csökkenti (csökkenő micellaméret, növekvő cmc), mivel a kinetikus energia növekedése általában ilyen irányú változásoknak kedvez (bomlási folyamat, disszociáció, ill. dezaggregáció). Az ionos tenzidek nagy részénél ez valóban így is történik, azaz a hőmérséklet növekedésével csökken az asszociációs hajlamuk. Gyakran előfordul azonban, hogy a cmc alacsonyabb hőmérsékleten először csökken, majd egy minimum után növekszik. Ez a változás feltehetően azokat az összetett hatásokat tükrözi, amelyeket a kinetikus energia növekedése okoz. Előbb a hidratáció csökkenése az asszociációs hajlam növekedését eredményezi, nagyobb hőmérsékleten a hőmozgás intenzívebbé válásával a micellák könnyebben szétesnek (ill. nehezebben alakulnak ki), a cmc a hőmérséklet növekedésével rohamosan növekszik. Nemionos tenzidek esetén a cmc mindig csökken a hőmérséklet emelkedésével. Az egyedi molekulák dehidratációja ugyanis olyan nagymértékű, hogy túlkompenzálja a hőmozgás micellatördelő hatását.

Az aggregációs szám is változik a hőmérséklettel: az ionos tenzideké általában csökken, a nemionosoké pedig erőteljesen növekszik, különösen a felhősödési pont közelében.

Vizes rendszerekben az amfipatikus molekulaszervezet következtében a vízzel való kölcsönhatásnál két ellentétes tendencia érvényesül, a molekula poláris része jól hidratálódik, nagyságrendileg ugyanolyan a kölcsönhatás energiája, mint eredetileg a vízmolekulák közötti kölcsönhatásé, amelyet a tenzidmolekula oldhatósága megbontott.

A molekula apoláris részének a vízmolekulákkal való kölcsönhatása viszont jóval kisebb méretű. Ez annyit jelent, hogy a növekvő mennyiségű tenzid oldódásával egyre kedvezőtlenebbé válik a helyzet, a rendszer szabadenergiája növekedne. Ha azonban az oldatban olyan kis molekula halmazok (micellák) keletkeznek, amelyekben az amfipatikus molekulák irányítottan helyezkednek el, akkor az apoláris csoportok a halmaz belső, a poláris csoportok pedig a külső része felé fordulnak, akkor energetikailag nagyon kedvező viszonyok alakulnak ki, a rendszer szabadenergiája csökken. Helyreáll ugyanis a vízmolekulák közötti erős kölcsönhatás, amelyet az alkiláncok megbontottak. A micellaképződés tehát önként végbemenő folyamat, és a keletkező kolloid oldat termodinamikailag stabil.

## 2.7. A micellaképződés termodinamikája

A tenzidmicellák képződése a monomerekből egyensúlyi folyamat [43,50]:



Ekkor az egyensúlyi állandó értéke:

$$K = \frac{[\text{micella}]}{[\text{monomer}]^n} = \frac{C_m}{C_s^n} \quad (2)$$

ahol  $C_m$  a micella,  $C_s$  pedig a monomer koncentrációja.

Híg oldatok esetén feltételezhető, hogy az aktivitás helyettesíthető a koncentrációval. Ez a monomer szempontjából annyit jelent, hogy az egyetlen eltérés az ideális viselkedéstől az aggregációs folyamat.

Ebből az következik, hogy a micellaképződés szabadentalpia változása [43,51]:

$$\Delta_{\text{mic}} G = \frac{\Delta G}{n} = -RT \ln K = -\frac{RT}{n} \ln C_m + RT \ln C_s \quad (3)$$

$$\text{ahol:} \quad C_s = \text{cmc}' \quad (4)$$

A  $\text{cmc}'$  jelölést a móltörtben kifejezett  $\text{cmc}$ -re alkalmazzuk. Ha  $n$  értéke nagy, akkor:

$$\Delta_{\text{mic}} G = -RT \ln K = RT \ln \text{cmc}' \quad (5)$$

Híg oldatokban a micella móltört és a  $\text{mmol/dm}^3$  (=mM) koncentrációk közötti kapcsolat alapján:

$$\ln \text{cmc}' = \ln \text{cmc}(\text{mM}) - 10.92 \quad (6)$$

Tenzidek híg vizes oldataiban a micellaképződés entalpiaváltozása a van't Hoff reláció alapján számítható [46,47,49,51]:

$$\Delta_{\text{mic}} H_{\text{st}} = -RT^2 \left[ \frac{\partial(\ln \text{cmc}')}{\partial T} \right]_p \quad (7)$$

Az  $\text{cmc}$  és a hőmérséklet közötti empirikus összefüggés egy másodfokú polinommal írható le [47,49,51]:

$$\ln \text{cmc} = b_1 + b_2 T + b_3 T^2 \quad (8)$$

Ahol a  $b_i$  paraméterek nemlineáris regresszió alapján határozhatók meg.

A micellaképződés entrópiája:

$$T \Delta_{\text{mic}} S = \Delta_{\text{mic}} H - \Delta_{\text{mic}} G \quad (9)$$

A micellaképződés moláris hőkapacitása (fajhő) a  $\Delta_{\text{mic}} H - T$  grafikon meredekségéből határozható meg:

$$\Delta_{mic} C_p = \left[ \frac{\partial(\Delta_{mic} H)}{\partial T} \right]_p \quad (10)$$

Nemionos tenzidek micellaképződése széles hőmérséklettartományban tipikusan endoterm folyamat ( $\Delta_{mic} H > 0$ ) és az endotermitás mértéke a hőmérséklet emelkedésével csökken. Mivel a micellaképződés mindig spontán végbemenő folyamat, ezért  $\Delta_{mic} G < 0$  és  $T\Delta_{mic} S > 0$ , tehát a folyamat entrópiakontrollált.

Ionos tenzidek esetében  $\Delta_{mic} H$  előjele a hőmérséklettől függően lehet pozitív (endoterm) vagy negatív (exoterm). A legáltalánosabb esetet (amikor a cmc a hőmérséklet függvényében egy minimumon halad keresztül) tekintve a micellaképződés a minimum elérése előtt endoterm ( $\Delta_{mic} H > 0$ ), a minimum pontban atermikus ( $\Delta_{mic} H = 0$ ), a minimum utáni tartományban pedig exoterm ( $\Delta_{mic} H < 0$ ) folyamat. Az entalpiaváltozás előjelére tett megállapítások teljes összhangban állnak a van't Hoff egyenlettel. A micellaképződés mindig spontán történik, így  $\Delta_{mic} G < 0$ , valamint  $\Delta_{mic} H$  és  $T\Delta_{mic} S$  előjele, illetve relatív nagysága határozza meg azt, hogy a micellaképződés az entalpiatag, az entrópiatag vagy mindkettő által kedvezményezett. A micellaképződésre általában  $\Delta_{mic} H$  és  $T\Delta_{mic} S$  erőteljes hőmérsékletfüggése jellemző, viszont jellemző az entalpia-entrópia kompenzáció is, amelynek következménye, hogy  $\Delta_{mic} G$  hőmérsékletfüggése csak kismértékű.  $\Delta_{mic} H$  hőmérsékletfüggését ( $\Delta_{mic} C_p$ -t) a tenzid ionos fejcsoportjának minősége kevésbé, alkiláncának hossza azonban jelentősen befolyásolja.

A tenzidek aggregációja során az alkiláncok egy folyadék alkán-szerű apoláris magot hoznak létre a gömbmicellák belsejében, amely energetikailag kedvezőbb állapot, mint a vízzel történő kölcsönhatás. A tenzidmolekulák asszociációjának termodinamikai hajtóereje jelentős mértékben összefügg az ún. hidrofób effektussal [40,52-54]. A vízben oldott apoláris vegyületek, például az egyedi tenzidmolekulák alkiláncai körül, a víz lokális hidrogénhíd kötés sűrűsége 20-30%-kal meghaladja a tiszta víz átlagos hidrogénhíd kötés sűrűségét. Micellaképződés során a hidrátburkot alkotó vízmolekulák beépülnek a tömbfázisba, a többlet hidrogénhíd kötések megszűnnek. Ez az ún. „jéghegy kollapszus” [40, 52], mely erősen endoterm folyamat. A kötésből felszabaduló vízmolekulák szabadsági fokainak nagymértékű növekedése miatt viszont a dehidratáció jelentős entrópia növekedéssel is jár. A hőmérséklet emelkedésével a hidrogénhíd kötések száma csökken, ezért a hidrofób dehidratációt kísérő entalpiaváltozás endoterm jellege, illetve az entrópiánövekedés mértéke egyre csökken. A



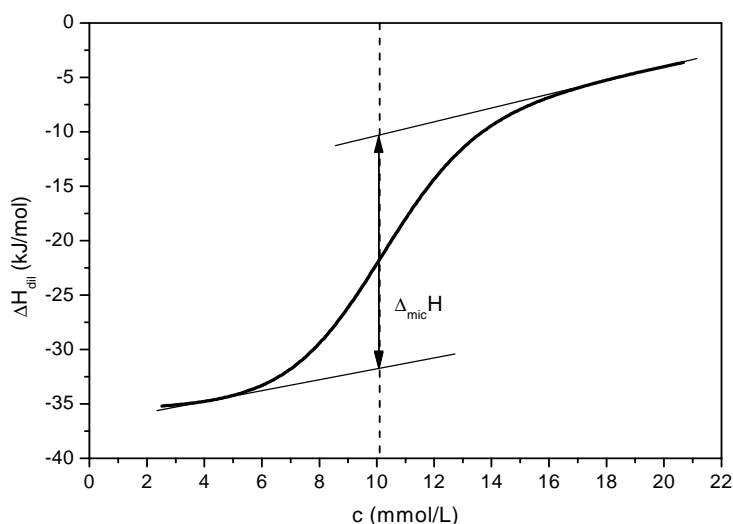
tenzidaggregáció során kialakuló gömbmicellák magjában az alkillánc–alkillánc diszperziós kölcsönhatás (van der Waals vonzás) energetikailag kedvezményezett, exoterm folyamat.

## 2.8. Titrációs mikrokalorimetria

Közvetlen termodinamikai adatokhoz juthatunk, ha a micellaképződés entalpiaváltozását nem a cmc hőmérséklet függése alapján számítjuk (van't Hoff entalpia), hanem titrációs mikrokaloriméterrel határozzuk meg [55]. A módszert elterjedten alkalmazzák ionos és nemionos tenzidek vizsgálatára is [46,47,49,51]. Titrációs mikrokalorimetriás mérések során tiszta vizet titrálunk tömény tenzidoldattal, és mérjük a micellás oldat  $\Delta_{dil}H$  ún. hígulási entalpiáját (a micellák hígulását ill. bomlását kísérő entalpiaváltozást). A hígulási entalpiaváltozás koncentráció függése szigmoidális alakú. A cmc -első közelítésben- a görbe inflexiós pontja, a demicellizáció entalpiája pedig a szigmoidális görbe magassága ebben a pontban. Ezzel a micellaképződés entalpiaváltozása:

$$\Delta_{mic}H = -\Delta_{dil}H \quad (11)$$

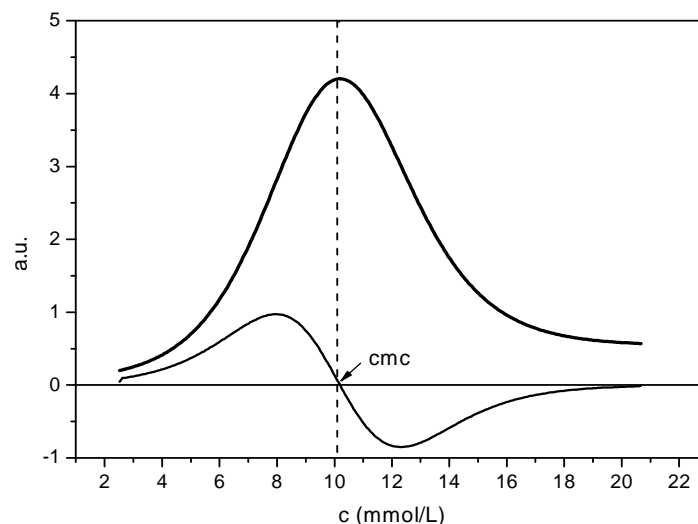
A titrálási görbe entalpiaadatait a kalorimetriás cellába juttatott tenzid koncentrációjának függvényében ábrázolva [51] az átmeneti zónában kijelölhetjük azt a koncentráció értéket, amely egyenlő területeket jelöl ki a szigmoid görbe két oldalán, a kettős nyíllal ellátott egyenestől balra (premicelláris tartomány) és jobbra (posztmicelláris tartomány), ahogy ezt a 4. ábra illusztrálja. A határvonal pozíciója maga a cmc.



4. ábra: A differenciális hígulási entalpia ábrázolása a tenzidkoncentráció függvényében.

A micellaképződés entalpiája a szigmoid görbe fesztvolságaként definiálható (4. ábra), értéke ellentétes előjellel egyenlő a kalorimetriásan mért hígulási entalpiaváltozással:

$$\Delta_{\text{mic}}H = -\Delta_{\text{demic}}H = -(\Delta_{\text{dil}}H_1 - \Delta_{\text{dil}}H_2) \quad (12)$$

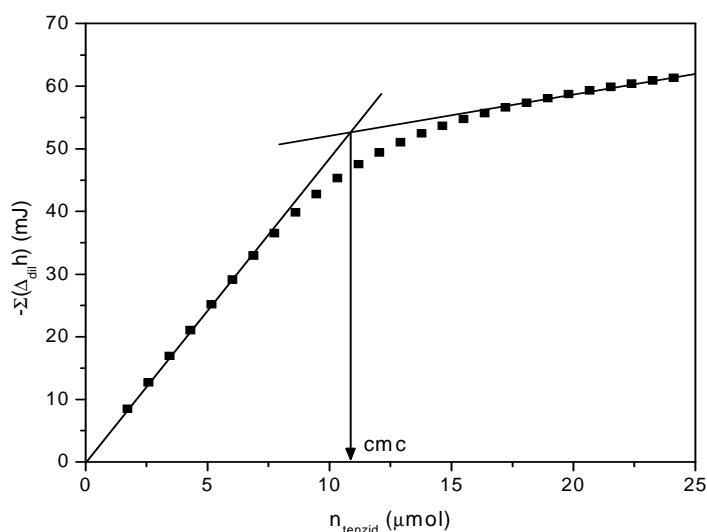


5. ábra: A szigmoid görbe első és második deriváltja.

A cmc meghatározásának másik lehetőségét jelenti, ha az előzőekben ismertetett szigmoid görbét deriváljuk [49,56-58].

Az első derivált görbe minimuma vagy maximuma, a második derivált görbe zérushelye felel meg a szigmoid görbe inflexiós pontjának (5. ábra).

A cmc meghatározásának harmadik lehetőségét jelenti, ha a kumulatív entalpiát ábrázoljuk a tenzid anyagmennyiségének függvényében (6. ábra) [59].



6. ábra: A kumulatív entalpia ábrázolása a tenzid anyagmennyiségének függvényében.

A kumulatív entalpiaadatok a mért differenciális hígulási entalpiaváltozások lépésenként történő összegzésével adódnak. A premicelláris ill. posztmicelláris régiókban az entalpiaadatokra illesztett egyenesek metszéspontja jelöli ki a cmc-hez tartozó anyagmennyiséget, ennek az értéknek és a kalorimetriás cellában található oldat aktuális össztérfogatának ismeretében (amely a titrálás során folyamatosan növekszik) a cmc számítható. A micellaképződést kísérő entalpiaváltozás a két egyenes meredekségének különbségéből a korábban ismertetett egyenlet szerint adódik:

$$\Delta_{mic}H = -\Delta_{demic}H = -(\sum \Delta_{dil}h_1 - \sum \Delta_{dil}h_2) \quad (13)$$

A módszer előnye annak egyszerűsége, hátránya, hogy ha a premicelláris és/vagy a posztmicelláris tartományban az oldatok sajátságai az ideális viselkedéstől lényegesen eltérnek (vagy ami ezzel ekvivalens, a kumulatív entalpiafüggvény nem rendelkezik lineáris tartományokkal), a kiértékelés pontossága csökken, vagy nem is alkalmazható. A cmc változása itt is jól követhető, de pontosabb eredményre az S-görbék értékelése esetén jutunk.

A mért pontokra illesztett szigmoidális görbe egyenletéből:

$$\Delta_{dil}H = \frac{a_1c + a_2}{1 + \exp^{\frac{(c-a_3)}{a_4}}} + a_5c + a_6 \quad (14)$$

ahol az  $a_i$ -k az illesztő paraméterek, a cmc és a  $\Delta_{mic}H$  számolható:  $a_2 = \Delta_{mic}H$  és  $a_3 = cmc$  [51,60].

## 2.9. Híg oldatok adszorpciója szilárd felületen

Ha egy nagy diszperzitásfokú, vagy pórusos szilárd anyagot (adszorbenst) egy biner folyadékeleggyel vagy oldattal elárasztunk, akkor az egyensúly beállása után a folyadékfázis összetétele a kiindulási oldat összetételétől különbözni fog. A változás oka az, hogy a szilárd/folyadék ( $S/L$ ) határfelületi kölcsönhatás következtében az egyik komponens (oldatokból történő adszorpció esetén az oldott anyag) a szilárd felületen, illetve annak közvetlen környezetében feldúsul, így koncentrációja az egyensúlyi folyadékban (tömbfázis) kisebb lesz, mint a kiindulási koncentráció. Ez a folyamat az adszorpció, amely  $S/L$  határfelületen kizorításos jellegű. Híg oldatok adszorpcióját kettős versengés jellemzi: versengés egyrészt a szilárd felületért az oldószer és az oldott anyag molekulái között, másrészt az oldott anyagért a szilárd felület és az oldószer között. Hidrofób felületű adszorbensek elsősorban apoláris molekulákat, hidrofíl felületűek pedig poláris molekulákat

kötnek meg preferáltan. Az oldat adszorpcióra érvényes néhány kvalitatív törvényszerűség [4]:

- az oldott anyag adszorpciójának lehetősége, ill. mértéke annál kisebb, minél nagyobb az adszorbens nedvesedési hője az oldószerben (Gurvics szabály);
- minél jobban oldódik egy anyag egy adott oldószerben, annál kevésbé adszorbeálódik belőle (Lundelius-szabály);
- egy oldószerből ugyanazon az adszorbensen, egy homológ sorozaton belül a nagyobb szénatomszámú tagok jobban adszorbeálódnak a kisebb szénatomszámúaknál (Traube-szabály)

Fentiek értelmében pl. az apoláris karakterű kotenzidek (butanol, pentanol, hexanol) adszorpciója vízből hidrophil szilikán, pl. kvarcon elhanyagolható, aktív szénen viszont erősen preferált, az adszorpció mértéke pedig a fenti sorrendben nő [4]. Az anti Traube szabály szerint pedig a karbonsavak adszorpciójának mértéke toluolból hidrophil szilikagélen a szénatomszám növekedésével csökken [4].

### 2.9.1. Adszorpciós izotermák meghatározása sztatikus módszerrel

Mivel a gyakorlatban az adszorpciós réteg nem különíthető el élesen a tömbfázistól, az adszorpció anyagmérlegének és az adszorpciós réteg összetételének meghatározására közvetlen kísérleti módszerek nem állnak rendelkezésünkre. Ezért úgy járunk el, hogy a szilárd/folyadék határfelületi kölcsönhatás eredményeként a tömbi folyadékfázis koncentrációjában bekövetkezett változás alapján következtetünk vissza a határfelületi réteg összetételére, szerkezetére, ill. az azokban bekövetkezett változásokra.

Oldatokból történő adszorpció esetén az izotermát leíró függvénykapcsolat:

$$n^{\sigma(V)} = f(c) \cdot T = \text{állandó} \quad (15)$$

ahol  $n^{\sigma(V)}$  az oldott anyag ún. térfogati redukált többlet anyagmennyisége a határfelületi rétegben,  $c$  pedig az egyensúlyi koncentráció az oldószerben [61]. Ha az oldat kellően híg és az oldott anyag adszorpciós affinitása a szilárd felülethez nagyobb, mint az oldószer adszorpciós affinitása, akkor az  $n^{\sigma(V)}$  többlet anyagmennyiség megegyezik az oldott anyag tényleges anyagtartalmával (adszorbeálódott anyagmennyiségével) a határfelületi rétegben:

$$n^{\sigma(V)} = n^s \quad (16)$$

Az  $n^s$  adszorbeált anyagmennyiséget az adszorbens tömegegységére fajlagosítva szokás megadni, így mértékegysége  $mmol/g$  vagy  $mg/g$ . A különböző fajlagos felületű adszorbenseken meghatározott adszorpciós izotermák összehasonlíthatósága végett azonban célszerű az adszorbeált anyagmennyiséget az adszorbens felületegységére vonatkoztatni:

$$\Gamma^s = f(c) \cdot T = \text{állandó} \quad (17)$$

A  $\Gamma^s$  adszorbeált anyagmennyiség (amelyet az oldott anyag felületi koncentrációjának is neveznek) mértékegysége  $\mu mol/m^2$  vagy  $mg/m^2$ . Az  $a_s$  fajlagos felület (mértékegysége  $m^2/g$ ) ismeretében a tömegegységre ill. a felületegységre vonatkoztatott adszorpciós mennyiségek könnyen egymásba konvertálhatók:

$$n^s = a_s \Gamma^s \quad (18)$$

Az adszorpciós izoterma meghatározásának klasszikus módszere az immerziós módszer [62]. Eszerint egy ismert  $m$  tömegű adszorbent és  $V^0$  térfogatú,  $c^0$  kiindulási koncentrációjú oldatot összemérünk egy termosztált edénybe, majd az adszorpciós egyensúly beállása után alkalmas analitikai módszerrel (pl. spektrofotometria; differenciál interferometria; differenciál refraktometria) meghatározzuk a felülúszó folyadék koncentrációjában bekövetkezett változást, ill. az oldott anyag  $c$  egyensúlyi koncentrációját:

$$n^s = \frac{V^0}{m} (c^0 - c) = \frac{V^0}{m} \Delta c \quad (19)$$

Vagy felületegységre vonatkoztatva:

$$\Gamma = \frac{V^0}{ma_s} (c^0 - c) = \frac{V^0}{ma_s} \Delta c \quad (20)$$

## 2.9.2. Adszorpciós izotermák meghatározása dinamikus módszerrel

Szemben az immerziós módszerrel történő izoterma meghatározással, oszlopkromatográfiás technikával áramló rendszerben is lehetőség kínálkozik az oldatadszorpció tanulmányozására. Egy ilyen dinamikus módszer a frontális oszlopkromatográfia (flow frontal analysis solid/liquid chromatography).

A HPLC (high performance liquid chromatography; nagy nyomású folyadékkromatográfia) technikán alapuló dinamikus mérőrendszer előde egy olyan folyadékkromatográfiás műszer volt, amelyben az oldat folyamatos szállítása egy állandó

áramlási sebességet biztosító perisztaltikus pumpával történt [63]. Az adszorbenssel töltött oszlopon tiszta oldószert, vizet ( $c = 0$ ) áramoltattak keresztül, majd egy  $c_1$  koncentrációjú oldatra váltottak állandó  $Q$  áramlási sebesség mellett. Az oszlopon áthaladó oldat koncentráció profilját, az ún. áttörési frontot folyamatosan regisztrálták az oszlopról lejövő oldat koncentrációjának nyomonkövetése alapján. A koncentrációanalízist egy áramlásos differenciális törésmutató mérő detektorral végezték. Az adszorpció egyensúly beállása után (amikor az oszlopról lejövő oldat koncentrációja állandó értéket ért el), ismét tiszta vizet vezettek az oszlopra ( $c = 0$ ), ezáltal az oszloptölteten adszorbeálódott oldott anyagot deszorbeáltatták, eluálták. Az adszorpció (deszorpció) egyensúly beállása után egy  $c_2 > c_1$  koncentrációjú oldatra váltottak, majd ismét tiszta vízre. Folyamatosan regisztrálták  $0 \rightarrow c_1 \rightarrow 0 \rightarrow c_2 \rightarrow 0 \rightarrow c_3 \rightarrow 0 \rightarrow \dots, 0 \rightarrow c_n \rightarrow 0$  koncentráció szekvencia áttörés frontjait, és az egyes koncentráció profilok analízise alapján meghatározták a  $c_1, c_2, c_3, \dots, c_n$  koncentrációkhoz tartozó  $\Gamma_1, \Gamma_2, \Gamma_3, \dots, \Gamma_n$  adszorbeált anyagmennyiségeket. Ezzel a módszerrel a  $\Gamma = f(c_1)$  adszorpció és deszorpció izotermák is meghatározhatók, a két izoterma összehasonlítása alapján pedig eldönthető, hogy az adszorpció reverzibilis vagy nem-reverzibilis [63-66].

Az irodalomban egy másik, ún. lépcsőről-lépésre (step-by-step) módszert is kidolgoztak [66-68]. E módszer gyakorlati kivitelezése hasonló az egy lépéses (one-step) módszeréhez, a lényeges különbség az, hogy az egyes koncentráció lépéseket nem követi oldószeres elúció. A koncentráció szekvencia ezúttal  $0 \rightarrow c_1 \rightarrow c_2 \rightarrow c_3, \dots, c_{n-1} \rightarrow c_n$  (adszorpció ág), majd visszafelé  $c_n \rightarrow c_{n-1}, \dots, c_3 \rightarrow c_2 \rightarrow c_1 \rightarrow 0$  (deszorpció ág). Az egyes  $\Delta c_i = c_i - c_{i-1}$  ”kis” koncentrációlépésekhez (step-by-step módszer) rendelhető áttörési frontokat a  $\Delta c = c - (c = 0)$  ”nagy” koncentrációlépésekhez (one-step módszer) tartozó áttörési frontokhoz hasonlóan egy erre alkalmas analitikai készülékkel (áramlásos RID, vagy áramlásos UV detektor, UVD) folyamatosan detektálták. A  $\Delta c_i$  koncentráció növekményekhez tartozó  $\Delta \Gamma_i$  adszorbeált anyagmennyiség változások az áttörési frontok analíziséből számíthatók. A step-by-step módszerrel az aktuális  $c = \sum \Delta c_i$  koncentrációhoz tartozó adszorbeált anyagmennyiség is összegzéssel adódik:

$$c = \sum_i \Delta c_i \quad (21)$$

$$n_i^s = \sum_i \Delta n_i^s \quad (22)$$

$$\Gamma = \sum_i \Delta \Gamma_i \quad (23)$$

Az adszorpció és a deszorpció izoterma step-by-step módszerrel történő meghatározása kumulatív módszer. E módszer hátránya, hogy összegzéskor a kísérleti hiba is kumulálódik, szemben a one-step módszerrel, amely egymástól független  $\Gamma - c$  adatpárokat szolgáltat (hasonlóan a sztatikus deplíción módszerhez).

Egy  $m$  tömegű,  $a_s$  fajlagos felületű adszorbenssel töltött oszlopon  $Q$  állandó áramlási sebességgel átvezetett oldatra a frontális oldatadszorpció oszlopkromatográfia alapegyenlete az adszorbens tömegegységére vonatkoztatva [66]:

$$\frac{dn^s}{dc} = \frac{Q}{m} (t_R - t_D) = \frac{Q}{m} t_{CR} = \frac{v_R - v_D}{m} = \frac{v_{CR}}{m} \quad (24)$$

ahol  $dn^s$  (dimenziója pl. mmol/g) a  $dc$  (mmol/L) koncentráció változás által indukált adszorbeált anyagmennyiség növekmény;  $t_R$ ,  $t_D$  és  $t_{CR} = t_R - t_D$  az ún. retenció (vagy késleltetési) idő, a holtidő és a (holtidővel) korrigált retenció idő (dimenziójuk pl. óra);  $v_R$ ,  $v_D$  és  $v_{CR} = v_R - v_D$  az ún. retenció (vagy késleltetési) térfogat, a holttérfogat és a (holttérfogattal) korrigált retenció térfogat (dimenziójuk pl. cm<sup>3</sup>). Nyilvánvaló, hogy a fenti idő ill. térfogat mennyiségek a  $Q$  áramlási sebesség ismeretében egymásba konvertálhatók:

$$v_X = Q t_X \quad (25)$$

ahol az X alsó index a (10) egyenletben szereplő R, D, CR alsó indexeket reprezentálja. A  $v_D$  holttérfogat -első közelítésben- az oszlopba töltött adszorbens hézagainak (pórusainak) térfogata. A (4) és a (10) egyenletek kombinálása alapján a frontális oldatadszorpció oszlopkromatográfia alapegyenlete az adszorbens felületegységére vonatkoztatva [66]:

$$\frac{d\Gamma}{dc} = \frac{Q}{m a_s} (t_R - t_D) = \frac{Q}{m a_s} t_{CR} = \frac{v_R - v_D}{m a_s} = \frac{v_{CR}}{m a_s} \quad (26)$$

Híg oldatok esetén, kellően kis  $\Delta c$  koncentrációváltozásra az infinitezimális  $dc$  növekmény a véges  $\Delta c$  differenciával helyettesíthető. Így a (10) és (12) egyenletek alapján a  $\Delta c$  koncentráció változáshoz rendelhető adszorbeált anyagmennyiség változás,  $\Delta n^s$  ill.  $\Delta \Gamma$ :

$$\Delta n^s = \frac{Q}{m} t_{CR} \Delta c = \frac{v_{CR}}{m} \Delta c \quad (27)$$

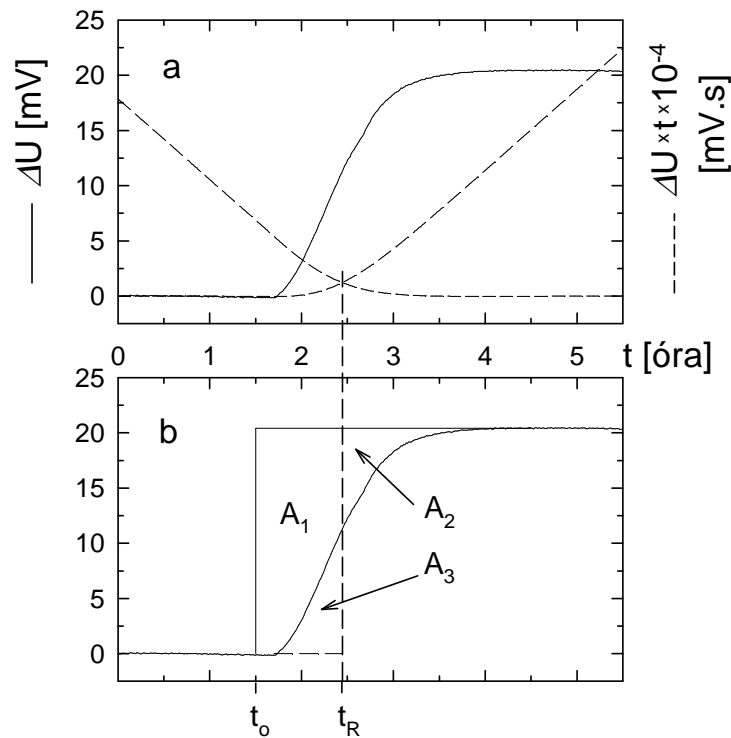
$$\Delta \Gamma = \frac{Q}{m a_s} t_{CR} \Delta c = \frac{v_{CR}}{m a_s} \Delta c \quad (28)$$

Ha a koncentráció analízisre választott műszer detektor jele a koncentráció lineáris függvénye az érdeklődésre számot tartó koncentráció tartományban, akkor az egylépéses módszerre  $\Delta c = c - (c=0) = c$ , és így a (13) ill. (14) egyenletek az alábbiak szerint módosulnak:

$$n^s = \frac{Q}{m} t_{CR} \quad c = \frac{v_{CR}}{m} c \quad (29)$$

$$\Gamma = \frac{Q}{m a_s} t_{CR} \quad c = \frac{v_{CR}}{m a_s} c \quad (30)$$

A frontális oszlopkromatográfiás izoterma meghatározás kulcskérdése az oszloptölteten áthaladó (áttörési) frontok folyamatos regisztrálása az időben, majd e koncentrációprofilok analízise alapján az egyes koncentrációlépésekhez tartozó retenciós idők ill. a retenciós térfogatok meghatározása. A 7. ábrán egy  $\Delta c$  koncentráció lépéshez tartozó áttörési frontot regisztráló  $\Delta U$  detektorjel látható az idő függvényében.



7. ábra: Retenciós idő meghatározása egy  $\Delta c$  koncentrációlépéshez tartozó áttörési front analízise alapján. A detektor jel egyenesen arányos az oszlopon áthaladó oldat koncentrációjával:  $\Delta U(t) = K \cdot c(t)$ .

A retenciós idő meghatározásának két legelterjedtebb módját illusztrálja a 7.a és a 7.b ábra. Az egyik módszer szerint (7.a ábra) a  $\Delta c = c'' - c'$  koncentráció lépéshez tartozó  $c(t)$  koncentráció profilt a  $t_0 \rightarrow t_\infty$  és a  $t_\infty \rightarrow t_0$  irányokba integrálva a kapott két integrális



függvény (szaggatott vonalak) metszéspontját meghatározzuk. E metszésponthoz tartozó idő éppen megegyezik a  $t_R$  retenciós idővel:

$$\int_{t_0}^{t_R} [c(t) - c'] dt = \int_{t_\infty}^{t_R} [c'' - c(t)] dt \quad (31)$$

A retenciós idő meghatározásának másik módja szerint (7.b ábra) a koncentráció profilról az  $A_1$  területet (a szigmoidális görbe felszálló ága és a két, egymásra merőleges egyenes által közbezárt "háromszögszerű" területet) határozzuk meg integrálással. Mivel a szigmoidális görbe felszálló ága és a  $t_R$  retenciós idő által definiált  $A_2$  és  $A_3$  területek nagysága egymással megegyezik, ezért az  $A_1$  terület nagysága éppen a  $(t_R - t_0)(c'' - c')$  téglalap területével egyenlő,  $t_0=0$  választással pedig a retenciós idő értéke  $t_R = A_1 / (c'' - c')$ . Ezt fejezi ki a (18) egyenlet:

$$t_R = - \frac{1}{(c'' - c')} \int_{t_0}^{t_\infty} [c'' - c(t)] dt \quad (32)$$

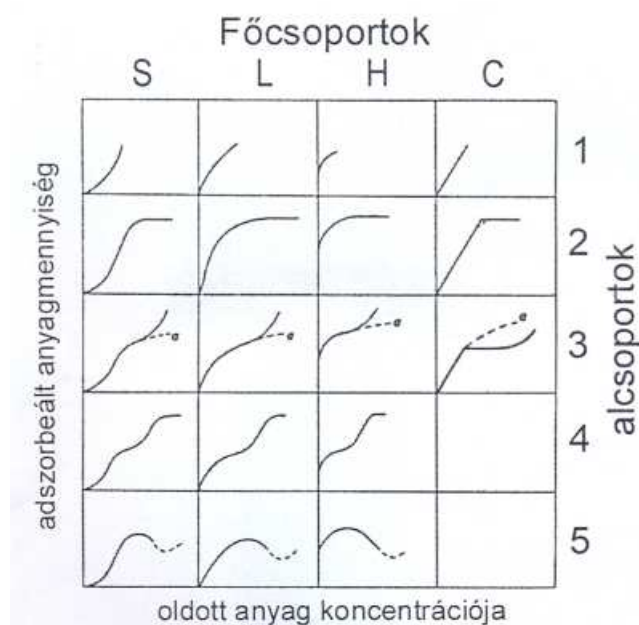
Az egymással ekvivalens (17) és (18) egyenletek alkalmasak a kromatográfiás mérőrendszer  $v_D$  holtterfogatának meghatározására is. Ehhez 2% deutérium oxidot tartalmazó vizes oldatot használtunk, a  $\Delta c$  koncentráció lépések ekkor  $H_2O \rightarrow 2\% D_2O \rightarrow H_2O$ . Mivel a víz deuterált és nem deuterált származékának adszorpciós affinitása egymással egyenlő (retenció nincs), törésmutatójuk viszont egymástól eltérő (így törésmutató mérő detektorral a koncentráció profil regisztrálható), az áttörési frontokból számított "retenciós idő" az adszorpciótól független  $t_D$  holtter-idővel (dead-time) azonos, amiből a holtterfogat  $v_D = Q \times t_D$ . A holtterfogat az oszlop és az oszloptöltet térfogatának különbségéből ( $v_p$  pórus-, vagy hézagterfogat) és a mérőrendszer csővezetékeinek térfogatából ( $v_v$ , void volume) összegzéssel adódik. Kísérleti szempontból különös érdeklődésre tarthat számot a  $v_p$  pórustérfogat. Pl. A harmadlagos kizorítási eljárások szempontjából célszerű az áttörési frontokat az oszlopon átáramoltatott oldat térfogata és a pórustérfogat hányadosának függvényében megadni, ill. a  $\Delta c$  koncentráció lépéshez tartozó adszorpciós folyamatot a korrigált retenciós térfogat és a pórustérfogat hányadosával jellemezni:

$$S_{RP} = \frac{v_{CR}}{v_p} \quad (33)$$

ahol  $S_{RP}$  a front előrehaladás-sebességének (ill. a tenzidmolekulák retenciójának) egyfajta mérőszáma.

## 2.10. Tenzidadszorpció szilárd/folyadék (S/L) határfelületen

Híg oldatot adszorpció izoterma típusainak legáltalánosabb csoportosítása Giles nevéhez fűződik [69]. Eszerint az adszorpció izotermák négy osztályba, s azokon belül további öt alcsoportba sorolhatók.

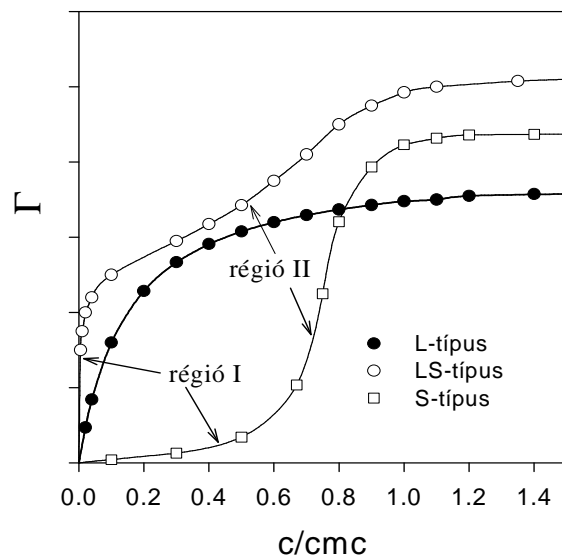


8. ábra: Híg oldatok S/L adszorpció izoterma típusainak csoportosítása Giles szerint.

Bár tenzidek adszorpciójára az S2, L2, L4 és H4 (vagy H2/H4 átmeneti) kombinációk jellemzők, a tenzidek adszorpciójára vonatkozó irodalomban mégsem terjedt el az izotermák Giles-féle osztályozása. Ehelyett az L-típus, S-típus ill. az LS típus (9. ábra) elnevezéseket szokás alkalmazni az izotermák menetének leírására [70-72].

Mivel a tenzidek cmc-je széles határok között változik, adszorpció tulajdonságai könnyebb összevethetősége végett szokás az oldat koncentrációját ún. redukált skálán feltüntetni:  $c/c_{mc}$  (egyensúlyi koncentráció osztva a cmc-vel). Így az adszorbeált anyagmennyiség ( $\Gamma$ ) érdemi változása minden tenzidre a  $0 \leq c/c_{mc} \leq 1$  relatív koncentráció tartományba esik. Mivel az adszorbensek fajlagos felülete széles határok között változik, a tenzid adszorpció mértékének összehasonlíthatósága végett szokás az adszorbeált anyagmennyiséget (a fajlagos felület ismeretében) az adszorbens felületegységére vonatkoztatni:  $\Gamma, \frac{\mu\text{mol}}{\text{m}^2}$ . Az adszorbensfelület által maximálisan megkötött tenzid

anyagmennyiség értéke tipikusan a  $2 \leq \Gamma_{\max} \leq 10 \frac{\mu\text{mol}}{\text{m}^2}$  tartományba esik.

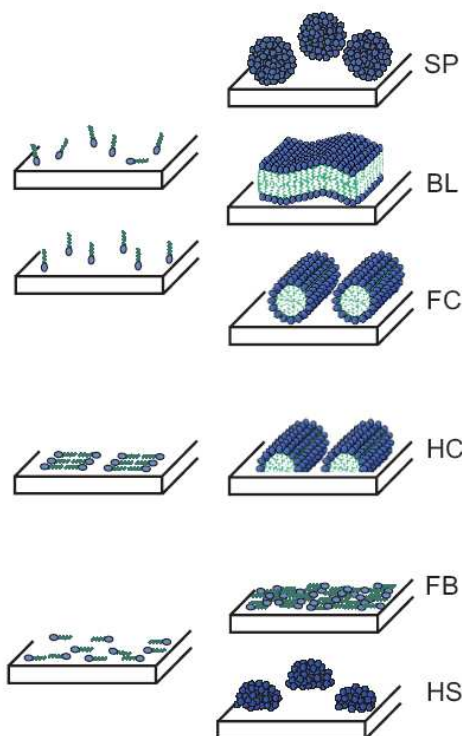


9. ábra: Tenzid oldatok S/L határfelületi izotermáinak leggyakoribb típusai.

Tenzidek adszorpciójára jellemző, hogy az adszorbeált anyagmennyiség telítési értéket vesz fel a cmc-nél, ill. ennek közvetlen közelében. A cmc-nél magasabb koncentrációk tartományában további adszorpcióval gyakorlatilag nem kell számolnunk. Ez egyúttal azt is jelenti, hogy vizes oldatokból tenzid micellák nem, csak egyedi tenzid molekulák adszorbeálódnak szilárd hordozó felületén.

Tenzidek szilárd/folyadék határfelületi adszorpciója kooperatív mechanizmusú, az izotermák menete a  $0 < c < \text{cmc}$  tartományban kétlépcsős folyamattal magyarázható, függetlenül a tenzid anyagi minőségétől (anionos, kationos, nemionos, gemini) és a szilárd felület polaritásától (hidrofil, hidrofób). Az első lépésben egyedi tenzid molekulák adszorbeálódnak szilárd felületen. Az egyensúlyi koncentráció növelésével párhuzamosan az adszorbeált tenzidmolekulák száma is nő. Amint a felületi tenzidkoncentráció elér egy kritikus értéket, a felülethez kötött molekulák, mint gócok vagy templátok, további tenzidmolekulák adszorpcióját generálják az oldatból, ami felületi tenzidaggregátumok kialakulásához vezet. Az egyensúlyi oldatnak azt a koncentrációját, amelynél a felületi tenzidaggregáció kialakul kritikus (felületi) aggregációs koncentrációnak (critical surface aggregation concentration, csac; vagy critical aggregation concentration, cac) nevezzük. Bár a csac (vagy cac) egy karakterisztikus egyensúlyi oldat koncentrációt jelöl, a felületi aggregáció valódi oka egy kritikus felületi borítottság elérése ill. az adszorpciós réteg speciális szerkezetének kialakulása ennél a koncentráció értéknél. Az adszorpciós réteg szerkezete a felületi aggregátumok kialakulása előtt (aggregációs gócok, templátok), és a felületi aggregátumok geometriája, morfológiája és azok felületi eloszlása függ a tenzid anyagi minőségétől és a szilárd felület polaritásától, töltésállapotától, rendezettségétől.

Az eddig azonosított struktúrák szerkezetét a 10. ábrán mutatjuk be. E struktúrák létezését atomi erő mikroszkópos (atomic force microscopy, AFM) vizsgálatokkal igazolták [15,73-79], gemini tenzidekre vonatkozóan is [80].



10. ábra Kétlépcsős mechanizmusú tenzidadszorpció szilárd/folyadék határfelületen. Az adszorpciós réteg atomi erő mikroszkóppal (atomic force microscopy, AFM) beazonosított szerkezete a kritikus felületi aggregációs koncentráció elérése előtti ( $c < c_{sac}$ ) és az utáni ( $c > c_{sac}$ ) koncentráció tartományokban. SP: gömb alakú felületi micellák (spherical surface aggregates); BL: kettősréteg szerkezet (surface bilayer); FC: henger alakú felületi micellák (full-cylindrical surface aggregates); HC: félhenger alakú felületi micellák (half-cylindrical surface aggregates); FB: rendezetlen kettős réteg (featureless flat bilayer); HS: félgömb alakú felületi micellák (half-spherical surface micelles) [15,73-79].

A 10. ábrán illusztrált szerkezetek és a 8. ábrán bemutatott izotermatípusok szoros kapcsolatban állnak egymással.

Hidrofil felületen (szilika, agyagásványok) gömb- és hengeralakú micellák, vagy kettősréteg-szerkezetek alakulnak ki. Hidrofób felületeken (grafit, organofilizált szilika) félhenger, félgömb alakú micellák kialakulása kedvezményezett [79,81].

Szilárd/folyadék határfelületen a tenzidadszorpció aggregatív jellegű. A felületi tenzidaggregátumok kialakulásának hajtóereje ugyanazokra a termodinamikai okokra vezethető vissza, mint a micellaképződés vizes oldatokban. Adszorpció révén a tenzidmolekulák lokális koncentrációja a felületen nagyobb, mint a tömbfázisban, ezért a felületi aggregáció kisebb oldatkonzentráció mellett megy végbe, mint szabad

folyadékfázisban ( $c_{\text{sac}} < \text{cmc}$ ). A szilárd felület jelenléte azonban geometriai megszorítást is jelent, ami moderálja a felületi aggregátumok kialakulását. A tenzid kémiai összetétele, szerkezete, a felület polaritása, töltésállapota, rendezett vagy rendezetlen kétdimenziós kristályszerkezete alapvető szerepet játszanak a tenzidaggregátumok morfológiájának, felületi eloszlásának (sűrűségének) kialakulásában.

Ionos tenzidek adszorpciójának mértéke a hőmérséklet emelkedésével csökken (a plató értéke egyre kisebb), az izoterma felszálló ága pedig a koncentráció tengely mentén egyre inkább kiszélesedik. A felületi aggregátumok aggregációs száma (az aggregátumot alkotó molekulák száma) csökken. Elektrolit hozzáadásának hatására az adszorpció mértéke nő, az izoterma felszálló ága élesebbé válik, az aggregációs szám növekszik.

Nemionos tenzidek adszorpciójának mértéke a hőmérséklet emelkedésével nő (a plató értéke növekszik), az izoterma felszálló ága egyre élesebb, a csac értéke csökken, a felületi aggregációs szám növekszik. Az oldathoz adott idegen elektrolit hatása nemionos tenzidek adszorpciójára általában csekély mértékű.

## **2.11. A tömegspektrometria elméleti alapjai**

A tömegspektrometria (mass spectrometry, MS), különösen korszerű elválasztási módszerekkel kapcsolva, a mai analitikai gyakorlat leghatékonyabb módszere [82]. J. J. Thomson kísérletei alapozták meg a tömegspektrometria létrejöttét, s egyúttal hozzájárultak a modern kémia kialakulásához az izotópia felfedezésével, kísérleti igazolásával [83]. Az 1934-es kémiai Nobel-díjban is nagy szerepe volt ennek a módszernek, hiszen segítségével fedezte fel és azonosította Harold Urey a deutériumot. Szerves vegyületek vizsgálatára az 1950-es évektől kezdték alkalmazni. Kezdetben elsősorban „tisztá” preparátumok szerkezetvizsgálata volt a cél, később összetett szerves rendszerek, elegyek elválasztást követő minőségi és mennyiségi elemzése is fontossá vált [84]. Elválasztási módszerekkel kombinálva egy-egy készülékrendszer (GC-MS, HPLC-MS, ICP-MS, stb.) szinte egy komplett analitikai laboratóriumot képez, amellyel összetett elegyek minőségi és mennyiségi elemzése rövid idő alatt elvégezhető és igen kis mennyiségű alkotók is kimutathatók [85,86].

A tömegspektrometria olyan vizsgálati módszer, amelynél ionos részecskéket választunk el fajlagos tömegük (töltésegységre eső tömegük:  $m/z$ , Da) szerint csökkentett nyomáson, elektromos, vagy mágneses mezők segítségével. Az elválasztott ionok intenzitását folyamatosan mérjük, s így egy ionáram intenzitás - fajlagos tömeg függvénykapcsolathoz, az ún. tömegspektrumhoz jutunk. Ez a tömegspektrum a minőségi információ alapja, ugyanis

nincs két olyan szerves vegyület, amelyiknek a tömegspektruma, pontosabban a legintenzívebb ion intenzitására normált, ún. karakterisztikus tömegspektruma azonos lenne.

Kimutatási határa a ppb (nanogramm per liter) nagyságrendbe esik, ezért nyomnyi szennyezők kimutatására is kiválóan alkalmas. A nagy érzékenység miatt azonban a mérendő mintát gyakran sokszorosára meg kell hígítani annak mennyiségi meghatározására. A tömegspektrometriás mérőrendszer tartalmaz mintaadagoló egységet (injektor) (közvetlen: gáz, folyadék, vagy szilárd minta bevitele, közvetett: GC (gázkromatográfia), HPLC (nagyhatékonyságú folyadék kromatográfia) vagy OPTLC (túlnyomásos rétegekromatográfia) kombinációk [87].) ionforrást, analizátort, detektort, vákuumrendszert és egy számítógépes egységet, amivel az egész mérőrendszert irányítani, a méréseket vezérelni lehet és adatgyűjtésre is alkalmas. Az ionforrás feladata, hogy a vizsgálandó molekulából valamilyen gerjesztő energia (kinetikus, fény, elektromos, kémiai, stb.) segítségével ionokat hozzon létre és ezeket az ionokat lehetőleg azonos kinetikus energiával, egy nyalábban mozgatva, gyorsítva juttassa az analizátorba. Az alkalmazott gerjesztési energiától függően többféle ionforrás létezik. Az általam használt készülék esetében ez egy elektronspray ionizátor (electron-spray ionization, ESI). Az ionforrásban végbemenő porlasztáshoz egy légkompresszorhoz csatlakoztatott nitrogéngáz generátor biztosítja a gáz spray-t. A porlasztókamrában alkalmazott magas hőmérséklet hatására a cseppek folyadéktartalma fokozatosan csökken, azok egyre kisebbek lesznek. A cseppek coulombi töltését a 3000 V feszültségre kapcsolt kapilláris biztosítja. A töltés előjele szabályozható, lehet negatív vagy pozitív. A száradás miatt a cseppek térfogata illetve felülete fokozatosan csökken. A töltéssűrűség növekedése egy idő után Coulomb-robbanást eredményez. Az elektronspray ionforrásból az ionok az analizátorba (esetemben kvadrupol) kerülnek, amely elválasztja az ionforrásból nagy sebességgel érkező ionokat fajlagos tömegük szerint. A kvadrupol analizátor tulajdonképpen négy fémrúd, négyzetesen elhelyezve egymással párhuzamosan. Az analizátor nagyvákuum alatt van, ez szívja be az ionokat. Az ionizált részecskék áthaladnak a polarizált csövek között. A polarizáció összehangolt egyenáram-váltóáram kombinációval történik, nagyon gyorsan, meghatározott ütem szerint. Ez az alapja az ionizált specieszek tömeg/töltés ( $m/z$ ) szerint történő szelektív szétválogatásának. A detektorba egyszerre csak egyféle ion jut be (SIM, selective ion monitoring). A detektor egy multicSATornás egység, amelynek működési elve hasonló a jól ismert elektronsokszorozóéhoz.

A tömegspektrométerek két működési módban üzemelhetnek. A SCAN-mód minták kvalitatív analízisét teszi lehetővé. Ekkor a műszer 0.1–1 másodpercenként felveszi a beérkező mintából származó ionáram teljes tömegspektrumát, és ezekből a

tömegspektrumokból rekonstruálja meg a kromatogramot (így minden egyes időpillanatához különböző tömegspektrum fog tartozni). Adott vegyületek tömegspektrumait, (tisztá minták) SCAN-módban történő analízisével lehet felvenni. Ekkor a kromatogramban megjelenő – a vegyületre jellemző - csúcs maximumának környékén található spektrumok tartalmazzák az adott vegyületre legjellemzőbb tördelékionokat. Ha ismeretlen összetételű mintát kell vizsgálni, akkor a komponensek kromatográfiás elválasztása után a csúcsokhoz tartozó legjellemzőbb tömegspektrumokat, illetve a legjellemzőbb tördelékionokat adatbázisokon végigfuttatva azonosítható az adott komponens.

Az ismeretlen minta kvalitatív azonosítása után, SIM (selective ion monitoring) üzemmódba váltva elvégezhető a komponensek mennyiségi meghatározása is. E működési módnál nem teljes spektrumokat készít a műszer, hanem csak néhány (maximum 4), általam kijelölt és a meghatározandó komponensre jellemző ion intenzitását vizsgálja. Az így kapott SIM felvételeket kiértékelve, azaz az abszolút ionintenzitás – tömeg kalibráció alapján mennyiségi elemzést lehet végezni a vizsgált komponensre nézve. Ennek a módszernek egyik nagy előnye, hogy nem kell kromatográfiásan elválasztani egymástól a komponenseket, mivel csak adott ionok intenzitása vizsgálható, függetlenül a többi iontól. Ez teszi a tömegspektrométert szelektív detektorrá. Egy mérés során akár 4 komponens mennyisége is pontosan meghatározható, egymás mellett. A módszer másik nagy előnye, hogy SIM módszerrel kb. egy nagyságrenddel vihető lejjebb a kimutatási határ, így akár pg vagy fg mennyiségeket is megbízhatóan lehet mérni.

### 3. Kísérleti rész

#### 3.1. Kísérleti anyagok

Doktori munkám során vizsgáltam az (1*R*,2*S*)-(-)-*N*-dodecil-*N*-metilefedrinium-bromid (DMEB) királis tenzidet (Sigma-Aldrich, tisztasága 99%), a  $\alpha,\alpha'$ -[2,4,7,9-tetrametil-5-decil-4,7-diil]bisz[ $\omega$ -hidroxil-poli(oxietilén)] (Surfynol 465 vagy S465) nemionos gemini tenzidet (Air Products, tisztasága 99%) valamint a bisz(4-(2-dodecil)benzol-szulfonát)-Jeffamin Só (DBSJ) anionos gemini tenzidet, mely a MOL Nyrt. laboratóriumaiban szintetizált új vegyület. A szintézishez használt p-(2-dodecil)benzol-szulfonsav (Lutensit® A-LBS) a BASF Csoport terméke, tisztasága 97%, illetve a poli(propilén-glikol)bisz(2-aminopropil) éter (kereskedelmi neve Jeffamine® D230) a Huntsman Corporation terméke, és ugyancsak 97% tisztaságú.

A DMEB segítségével organofilizált hidrofil nátrium montmorillonitot a Süd-Chemie cég EXM-838 márkanévvel hozza forgalomba, melynek felhasználásával szerves közegű szuszpenziókat készítettem. Duzzasztóközegként *n*-hexánt, etanolt, tetrahidrofuránt (THF) és toluolt alkalmaztam, melyek alt. tisztaságú oldószerek, a Reanal cég termékei.

A Surfynol 465 micellaképződésének befolyásolásához használt adalékok: etanol, *n*-propanol, *n*-butanol, *n*-pentanol, *n*-hexanol illetve karbamid alt. tisztaságúak és a Fluka cégtől vásároltuk.

A Jeffamin D230 só, NP-10 (10 etilénoxid csoportot tartalmazó nonilfenil-poliglikoléter), vagy kókuszDEA (kókuszsav-dietanol-amid) adalékokat, emellett fő komponensként DBSJ gemini tenzidet tartalmazó tenzidkeverékeket a MOL Nyrt. laboratóriumaiban szintetizálták. A DBSJ adszorpciós veszteségét PEG 20,000 (20,000 átlagos molekulatömegű polietilénglikol) illetve PVA 20,000 (polivinil-alkohol) felhasználásával próbáltam csökkenteni, melyeket a Sigma-Aldrich cégtől rendeltük.

Folyadékkromatográfiás és tömegspektrometriás adszorpciós vizsgálatokhoz az algyői olajmező porított közetének 100-250  $\mu$ m szemcseméretű frakcióját használtam. Az oszloptöltet holtterefogatának meghatározását a Sigma-Aldrich cég deutérium-oxidjával végeztem (99%).

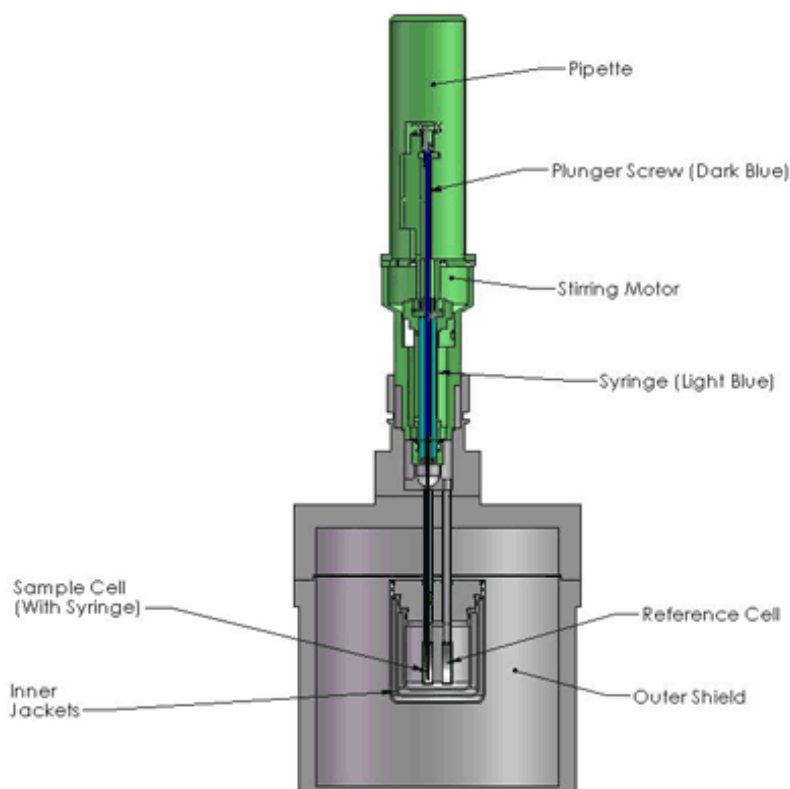
Oldószerként minden esetben ioncserélt Milli-Q vizet használtam.



## 3.2. Kísérleti módszerek

### 3.2.1. Titrációs mikroklorimetria

A tenzidek kritikus micellaképződési koncentrációját és a micellaképződést kísérő entalpiaváltozást egy VP-ITC (Microcal, USA) titrációs mikrokloriméterrel vizsgáltam. Az ikerdetektoros (referencia és mérőcellát tartalmazó) készülék felépítését ill. működését a következő sematikus ábra mutatja:

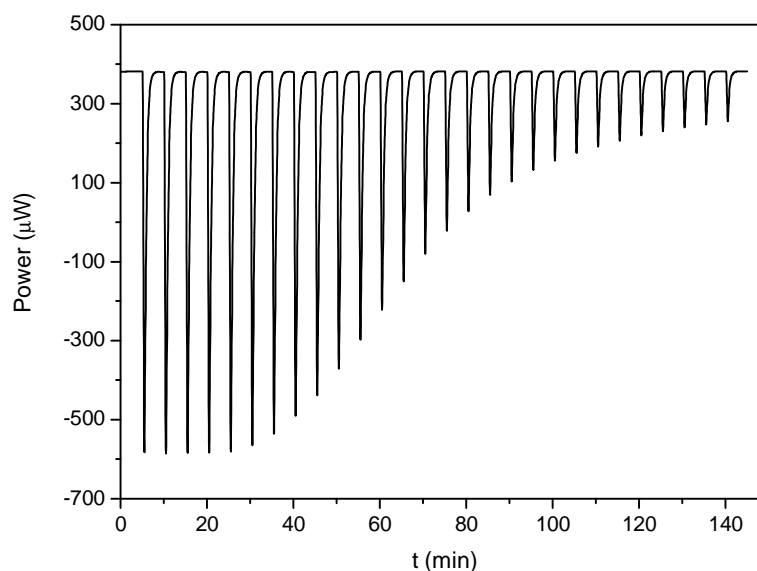


11. ábra: A VP-ITC mikrokloriméter felépítése.

A kaloriméterben két nagy érzékenységű fűtő/hűtő rendszer működik, amelyeket visszacsatolási elven (feed back mechanism) alapuló mikroelektronika vezérel. Az egyik fűtőrendszer az általában 1°C fokkal alacsonyabb hőmérsékletű adiabatikus külső köpennyel (Outer Shield) szemben tartja a desztillált vízzel töltött referenciacella hőmérsékletét állandó értéken. A másik a mérőcella és a referenciacella közötti hőmérsékletet egyenlíti ki, amikor a mérőcellában egy termikus esemény bekövetkezik. Ez a fűtő/hűtő teljesítmény - DP (differential power) - a referenciacella és a mérőcella között a tulajdonképpeni kalorimetriás jel. A mérő- és referenciacella rozsdamentes acélból (Hastelloy® Alloy C 276) készült, beépített, korong alakú tartály.

Tenzidek micellaképződésének termikus vizsgálatakor a mérőcellába a titráló oldat oldószerével megegyező összetételű folyadékot töltöttem. A titrációs kaloriméter tartozéka egy számítógéppel vezérelhető mikrotitrátor. Ez egy nagy pontosságú fecskendő (büretta), amellyel a titráló oldat adagolása mikroliteres léptékben történik. A titrátor fecskendőtüje egy merev fémkapilláris, amelynek vége keverőlapáttal van felszerelve és a mérés alatt végig egy beállítható fordulatszámmal forog. A fecskendőbe töltött titráló folyadék ezen keresztül jut a mérőcellába. Exoterm folyamat esetén a mérőcellában felszabaduló hő DP csökkenést idéz elő mindaddig, míg a termikus esemény fennáll. Endoterm reakciók esetén ennek fordítottja igaz. A mérőcella térfogata a gyártó cég által kalibrált állandó érték,  $1,4163 \text{ cm}^3$ . A büretta össztérfogata  $300 \text{ }\mu\text{L}$ . A méréseket e térfogatok ismeretében körültekintően terveztem meg. Tapasztalataim szerint tenzidek vizsgálatakor optimális, ha tömény ( $c=8-10\times c_{mc}$ ) tenzidoldattal titrálok az oldószert. A titrálásokat  $5$  illetve  $10 \text{ }\mu\text{L}$  lépésekben és  $5$  perces intervallumokban végeztem. Ez az idő elegendő volt a termikus egyensúly beállítására. A hőmérsékletet  $15-75^\circ\text{C}$  tartományban változtattam. A mérések vezérlése és az eredmények (a kalorimetriás csúcsok) kiértékelése a Microcal cég Origin 7.0 szoftverével történt.

Egy tipikus termometrikus titrálási görbe (entalpogram) látható a 12. ábrán. Minden csúcs egy titrálási lépés, adott ( $5$  vagy  $10 \text{ }\mu\text{L}$ ) térfogatú tenzidoldat adagolása az oldószert tartalmazó mérőcellába.



12. ábra Entalpogram.

Az egyes titrálási lépésekhez tartozó  $\Delta H$  (differenciális) entalpiaváltozásokat a  $P(t)$  kalorimetriás jelek  $t$  idő szerinti integrálásával határoztam meg:

$$\Delta H = \int P(t)dt \quad (34)$$

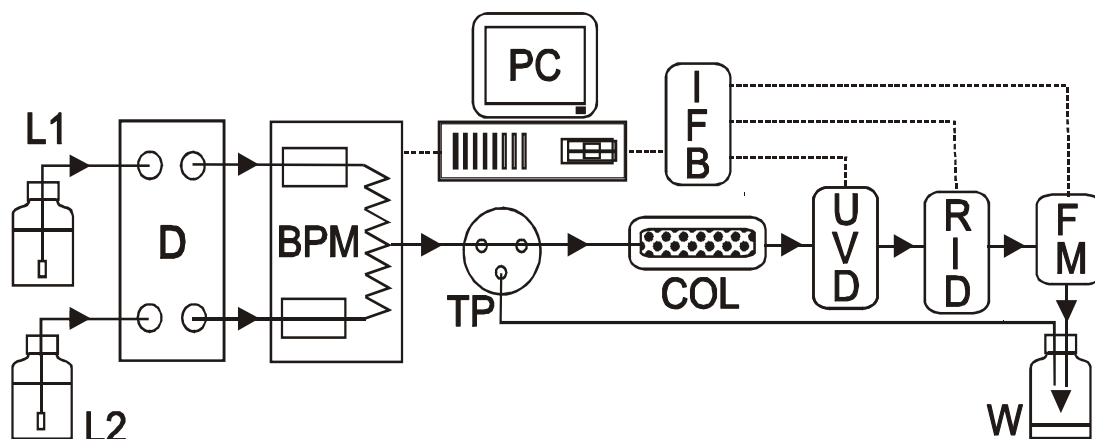
A  $\Delta_{\text{dil}}H$  (kJ/mol) differenciális hígulási entalpiákat a mért entalpiaváltozás  $\Delta H$  (mJ) és a hozzáadott tenzid anyagmennyiségének  $\Delta n$  ( $\mu\text{mol}$ ) ismeretében számítottam:

$$\Delta_{\text{dil}}H = \frac{\Delta H}{\Delta n} \quad (35)$$

A micellák bomlása, ill. képződése nem egy konkrét tenzid koncentráció értékhez rendelhető, inkább egy (viszonylag szűk) koncentráció tartományhoz. A titrálási görbe entalpiaadatait a kalorimetriás cellába juttatott tenzid koncentrációjának függvényében ábrázolva kaptam meg az S alakú szigmoidális görbéket. Az irodalmi részben leírt értékelési módszereket összehasonlítottam egy nyolc mérésből álló reprezentatív mintán. Meghatároztam a cmc értékeket a kumulatív entalpia adatok lineáris illesztésével, az S-görbék differenciálásával, illetve annak függvényillesztésével. A kapott eredményeket összehasonlítottam irodalmi adatokkal, és arra a következtetésre jutottam, hogy akkor járok el helyesen, ha a kiértékelést az S-görbék illesztésével végzem. Az eredményeket, terjedelmük miatt, ezen értekezés keretein belül nem kívánom tovább részletezni. A hangsúly a szigmoidális görbék kiértékelésén van, melyet bővebben a Függelékben fejtettem ki.

### 3.2.2. Nagyhatékonyságú folyadékkromatográfia (HPLC) alkalmazása dinamikus adszorpció mérésére

A DBSJ gemini tenzid és több tenzidkeverék adszorpció izotermáját dinamikus módszerrel határoztam meg. A méréseket a HPLC (high performance chromatography) technikán alapuló, általam összeállított mérőrendszerrel végeztem, amelynek sematikus felépítése a következő ábrán látható:



13. ábra Dinamikus adszorpció mérésekre tervezett frontális oszlopkromatográfiás HPLC rendszer felépítése sematikus.

**L<sub>1</sub>** és **L<sub>2</sub>**: eluens tárolók, oldószer (víz) és tenzid törzsoldatokat tartalmazó 1 L-es Duran üvegpalackok. Az oldatokat szűrő közbeiktatásával áramoltattam ki a palackokból, a szűrőket a szívócsövek végén helyeztem el.

**D**: kétcsatornás kigázosító készülék (Knauer K-5002). Az eluenssel szemben támasztott két legfontosabb követelmény, hogy gázmentes legyen, és hogy az alkalmazott detektornak megfelelő tisztaságú legyen. A gázmentesítés vizes oldatok esetén elengedhetetlen, mert a benne oldott gázok, elsősorban az oxigén, zavaró jelet ad mind az UV mind pedig a törésmutatómérő detektor (RID) esetében. Az oldott gázok a pumpa egyenletes működését is zavarhatják.

**BP**: bináris pumpa. A nagynyomású folyadékkromatográfiában hosszú és kis keresztmetszetű, néhány  $\mu\text{m}$  átmérőjű szemcsékkel töltött oszlopokat használnak. Az ilyen kompakt oszlopoknak nagy az áramlási ellenállása, ezért az eluens csak nagy nyomás fenntartásával lehet áramoltatni a rendszerben. A homokkővel töltött oszlopon - a töltet tömörségétől függően - 20 mL/h ( $\text{cm}^3/\text{h}$ ) térfogati áramlási sebesség fenntartásához kb. 60 atmoszféra nyomás szükséges. A mérőrendszerbe egy nagy stabilitású, Merck gyártmányú bináris HPLC pumpát iktattam be. Igen kicsi holtterefogattal rendelkező keverője tökéletesen keveri ki egymás után a különböző koncentrációjú oldatokat a törzsoldatból és az oldószerből, a megadott programozás szerint. Beállíthattam a nyomásnak egy olyan felső küszöb értéket (jelen esetben 75 bar) is, amely elérésekor a pumpa biztonsági okokból kikapcsol.

**TP**: kétállású csap. A csap nyitott vagy zárt állása mellett tudtam a mozgófázist vagy az oszlopra juttatni, vagy a rendszer átmosásakor a mozgófázis kolonnára jutását megakadályozni.

**COL**: kromatográfiás oszlop. Az általam alkalmazott kolonna az Omnifit cég által gyártott speciális, nyomásálló üvegből készült oszlop, belső átmérője 3 mm és a hossza 50 illetve 100 mm. Ezekbe az oszlopokba töltöttem a pontosan ismert tömegű, megfelelő szemcseméretű homokkövet. Méréskor a kolonnát 0.1 °C pontossággal termosztálható térben helyeztem el.

**UVD**: átáramlásos cellájú UV- és látható tartományú fotométer. A kromofor csoporto(ka)t tartalmazó (UV aktív) oldott anyag abszorbanciáját méri, amely elektromos jellé alakítva az interface egységen (IFB) keresztül az adatgyűjtő számítógépbe (PC) kerül. A nagy érzékenységű fotométerek 0.005 nagyságú abszorbancia értékek detektálására is alkalmasak. A detektor térfogata kb. 10  $\mu\text{l}$ , az átfolyási küvetta hossza 10 mm. A kimutatás alsó határa  $10^{-2}$  ng. Aromás vegyületek, de sok más szerves és szervesetlen komplex vegyület detektálására is alkalmas. Az általam használt Merck-Hitachi UV-VIS spektrofotométer a 190-900 nm

tartományban alkalmazható mérésre, a felhasznált adszorptívum spektrális tulajdonságaitól és a deutérium lámpa élettartamától függően.

**RID:** átlátszó cellájú törésmutatómérő detektor. A rendszerbe egy Merck-Hitachi, LaChrom RI L-7490 típusú differenciális refraktométert építettem be, mely a törésmutató (RI, refractive index) különbség mérésén alapuló detektor: a készülék a mintacellán átlátszó oldat törésmutatóját hasonlítja össze a referenciacellába zárt tiszta oldószerével. Bár az RI-detektor érzékenysége kisebb (1 ng), mint az UV-detektoré és a kísérleti körülmények (hőmérséklet és áramlási sebesség) stabilitását jobban igényli, előnye, hogy majdnem minden oldott anyag kimutatására használható. A holtidő meghatározására 2%-os deutérium oxid ( $D_2O$ ) oldatot használtam, mely az adszorpció szempontjából a vízzel ( $H_2O$ ) egyenértékűnek tekinthető, de jól detektálható törésmutató jelet ad.

**IFB:** interface egység. Knauer típusú 6 csatornás interface egységet alkalmaztam, amely átalakítja a detektorokból érkező analóg jeleket a számítógép által értelmezhető digitális jelekké. A készülék alkalmas a detektor felől érkező zavaró elektromos jelek szűrésére is.

**FM:** áramlásmérő. A rendszerbe iktatott Phase-Sep gyártmányú áramlásmérő pontos visszajelzést ad a mikropumpa működéséről, az oldat áramlásáról, az esetleges szivárgásokról, eltömődésekről. Mérési tartománya 5-650  $\mu\text{L}/\text{min}$ , az adatgyűjtési frekvenciája kb. 1/5 sec.

**PC:** vezérlő, regisztráló és adatfeldolgozó számítógépes rendszer. Az EuroChrom 2000 nevű programmal végeztem az adatok gyűjtését, a Digitam nevű programba általunk írt szubrutinnal értékeltem ki az adatokat.

A mérőrendszer áramlásos egységeit rozsdamentes acél, teflon és PEEK kapillárisokkal kötöttem össze. Belső átmérőjük 0.1-0.5 mm között változott.

Minden egyes tenzid mintából készítettem egy törzsoldatot, amely meghaladta a cmc-t, ügyelve arra, hogy a koncentráció a detektor lineáris tartományán belül legyen. A speciális kromatográfiás oszlopot (oszlopmérettől függően) 0.3-0.8  $\mu\text{m}$  algyőli porított homokkő mintával töltöttem meg (szitafrakció: 100-250  $\mu\text{m}$ ; BET fajlagos felület: 2.7  $\text{m}^2/\text{g}$ ), az LC-MS mérésekkel megegyező módon. A bináris pumpa által vezérelt program szerint összeállított koncentrációjú oldatokat 20  $\text{mL}/\text{h}$  áramlási sebességgel áramoltattam át az oszlopon, melynek fenntartásához 60 atm nyomást alkalmaztam. Az adszorpciós izotermát az egy lépéses (one-step) módszerrel határoztam meg. Tiszta vízből egy adott koncentrációjú tenzidoldatba váltottam, majd elúciós lépéssel visszatértem tiszta vízbe. Ezután egy más koncentrációjú tenzidoldatra váltottam, amit ismét vízzel történő elúció követett. A víz-oldat-víz (adszorpciós-deszorpciós) lépéseket különböző koncentrációjú tenzidoldattal ismételtettem. Az áramlásos UV-VIS detektorral, az előzőleg spektrofotométerrel mért abszorbancia

maximumra beállított hullámhosszon (225 nm), folyamatosan regisztráltam az oszlopra vezetett, majd az oszlopot elhagyó  $0 \rightarrow c_1 \rightarrow 0 \rightarrow c_2 \rightarrow 0 \rightarrow c_3 \rightarrow 0 \rightarrow \dots, 0 \rightarrow c_n \rightarrow 0$  koncentrációjú oldatok áttörési frontjait.

A  $\Delta c$  koncentrációlépéshez tartozó  $c(t)$  áttörési frontokból Digitam program segítségével a  $t_0 \rightarrow t_\infty$  és a  $t_\infty \rightarrow t_0$  irányokba integráltam a regisztrált áttörési függvényeket. Az oda (adszorpció) és vissza (elúció) ág integráljainak metszéspontjához tartozó idő megegyezik a  $t_R$  retenciós idővel, amit a (32) egyenlet fejez ki. A  $Q$  áramlási sebesség ismeretében a (29) egyenlet alapján számítottam az  $n^s$  adszorbeált anyagmennyiségeket. Minden  $n^s = f(c)$  adszorpció izoterma esetében az izoterma platójához rendeltem az  $n_{\max}^s$  maximális adszorbeált anyagmennyiséget (adszorpció kapacitás).  $n^s = n_{\max}^s$  helyettesítéssel, és a kiszorítási vizsgálatok során gyakran alkalmazott  $c = 5$  g/L tenzid koncentráció választásával, a (29) összefüggés alapján számítottam a kromatográfiás oszlopba töltött,  $m$  tömegű homokkő minta felületének telítéséhez szükséges 5 g/L koncentrációjú tenzidoldat  $v_{CR}$  térfogatát:

$$v_{CR} \text{ (mL)} = \frac{n_{\max}^s \text{ (mg/g)} \cdot m \text{ (g)}}{5 \text{ mg/mL}} \quad (36)$$

Ezt az értéket az oszloptöltet  $v_p$  "pórus" (hézag) térfogatára vonatkoztattam:

$$S_{RP} = \frac{v_{CR}}{v_p} = \frac{n_{\max}^s \text{ (mg/g)} \cdot m \text{ (g)}}{5 \text{ mg/mL} \cdot v_p \text{ (mL)}} = \text{konst.} \cdot n_{\max}^s \quad (37)$$

Az  $S_{RP}$  (az RP alsó index értelmezése: korrigált Retenciós térfogat/Pórus térfogat) mennyiség a kísérleti körülményektől (bemért homokkő minta tömege; áramlási sebesség értéke) független paraméter. Ez a dimenziómentes szám azt fejezi ki, hogy hányszoros mennyiségű,  $c=5$  g/L koncentrációjú tenzidoldat alkalmazása esetén éri el a homokkő felülete az adszorpció telítettségét, ami a kiszorítási kísérlet során –legalább is első közelítésben– "adszorpció veszteségként" könyvelhető el.

### 3.2.3. Tömegspektrometria

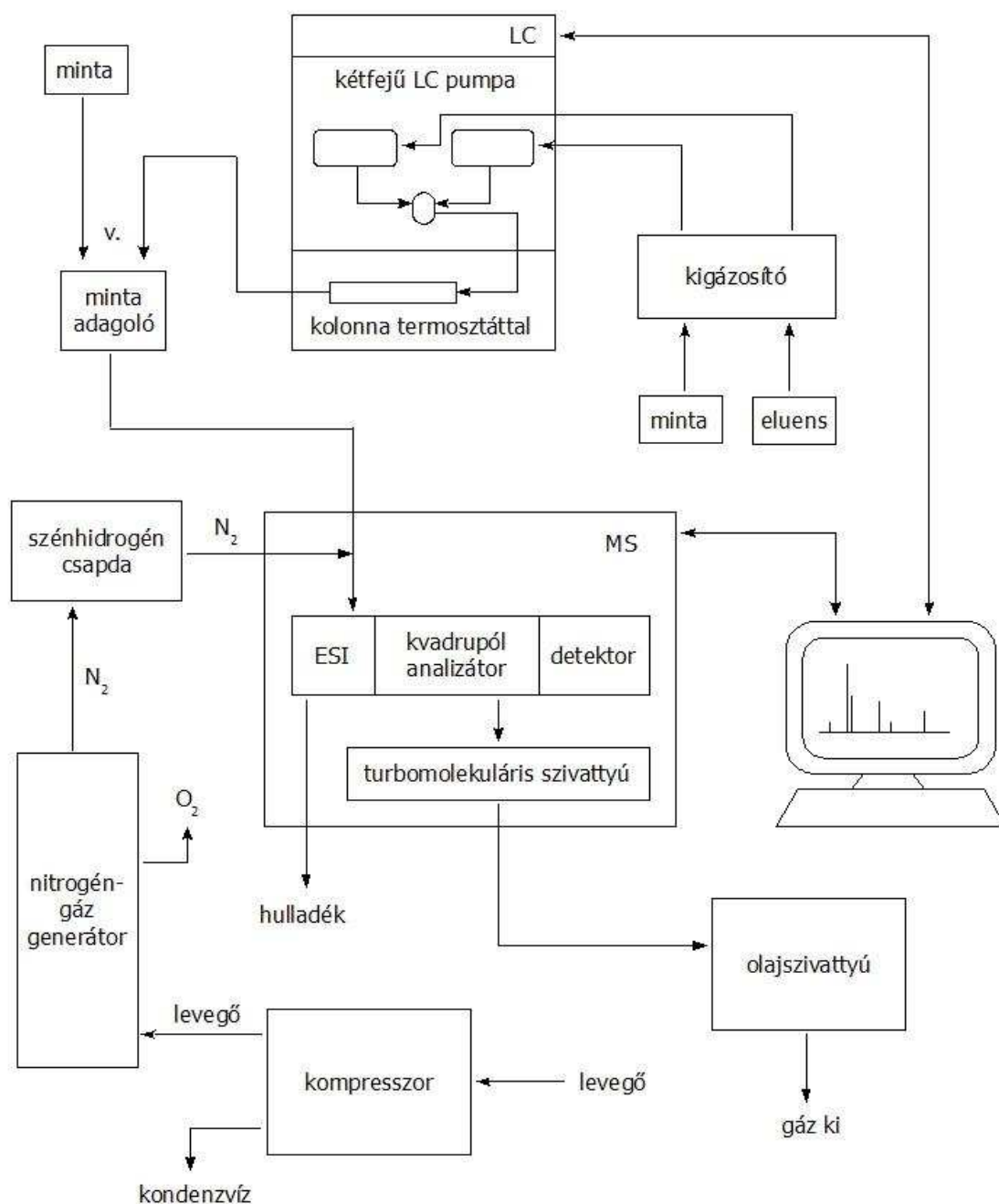
Az általam használt LC-MS rendszer a következő elemekből állt: kompresszor, nitrogéngáz generátor, szénhidrogén csapda, vákuumszivattyú, kétféjes folyadék-kromatográfiás (liquid chromatography, LC) pumpa, termosztát, kolonna, tömegspektrométer (MS). Ez utóbbi tartalmaz egy elektronspray ionforrást (ESI), egy kvadrupol analizátort és egy multicSATornás detektort. A kereskedelmi forgalomban lévő és „hagyományos”

használatra gyártott LC-MS rendszert saját céljainknak megfelelően át kellett alakítanom és alkalmassá kellett tennem nemcsak a tenzidmolekulák szerkezetének azonosítására (tömegspektrumok meghatározása), hanem újfajta méréstecnikákra is: sztatikus és dinamikus tenzidadszorpciós mérésekre.

A 14-15. ábrán mutatom be azt az automatizált kísérleti berendezést, amelyet a kitűzött céloknak megfelelően terveztem és összeállítottam. Ilyen, vagy ehhez hasonló, többkomponensű rendszerek dinamikus adszorpciójának vizsgálatára alkalmas mérőrendszer a vonatkozó szakirodalomban nem ismeretes. A műszer vezérlését és a mérések kiértékelését az Agilent cég ChemStation szoftverével végeztem.



14. ábra: Az LC-MS mérőrendszer és az elektropray működés közben.



15. ábra: Az LC-MS mérőrendszer felépítése és működési elve.

**Kompresszor:** JUN-AIR 4000-40MD3 típusú, áramfelvétele 16 A, a levegőszállítás teljesítménye 10 l/perc, nyomása 8 bar. A készülék a vízgőztartalmat lekondenzálja egy gyűjtőedénybe. A kompresszor rendszeres heti, havi, fél éves ill. éves karbantartást igényel. A levegő a kompresszorból a nitrogéngáz generátorba áramlik, nyomásálló vezetéken keresztül.

**Nitrogéngáz generátor:** Parker Blaston N2-14A-1039 típusú, gázmembránt, adszorbenst/ molekulaszűrőt tartalmazó egység. A kimenő nyomás állítható (jellemzően 6 bar, max. 10 bar). A nitrogén tisztasága 99.2%. A levegőből a gázmembrán által szeparált oxigén egy



leválasztott térbe kipufog. Karbantartást nem igényel, viszont az adszorbens töltet telítődés (áttörés) után cserélendő. A kiáramló nitrogén egy szénhidrogén csapdán halad keresztül.

Szénhidrogén csapda: Agilent típusú, a száraz nitrogénben maradt nyomnyi szénhidrogének és rokon szennyeződések megkötésére szolgál, adszorpciós elven működik. Karbantartást nem igényel, áttörés esetén azonban csere szükséges (élettartama kb. két-három év, használatától függően). Az áttörés az MS spektrumon tűnik fel. A tiszta nitrogén a csapda után a tömegspektrométerbe áramlik.

Tömegspektrométer (MS): Agilent 6120 típusú, ESI ionizáló egységgel ellátva, kvadrupol analizátorral és multicSATORNÁS detektorral felszerelve. Leírását, működési elvét a 2.11. pontban adtam meg.

Kétfejes folyadékkromatográfiás (LC) pumpa: Agilent 1200 típusú folyadékszivattyú. A pumpa számítógépről, szoftveresen vezérelhető. Szabályozható az áramlási sebesség (0.001-5 ml/perc) és két különböző folyadék megosztása/keverése %-os értékben (0-100% közötti összetétel állítható elő). A tökéletes keveredést egy kis holtterfogatú JET keverő biztosítja. A pumpa egy pulzáláscsökkentő "dampener"-rel is el van látva. A szállított folyadék áramlási sebessége és a folyadék összetétele az idő függvényében variálható, a számítógépes program segítségével szabályozható.

Termosztát: Agilent G1316A/B típusú, Peltier-elven működő hőmérsékletszabályozó egység. Számítógépről szoftveresen is beállíthatjuk a kívánt kolonna és folyadék hőmérsékletet a 10-100 °C tartományban  $\pm 0.05$  °C stabilitással. Az eluensáramot vezető kapillárisok és a töltött oszlop (kolonna) a termosztát kamra fűtő/hűtő bordái között helyezkednek el.

Vákuumpumpa: Boc Edwards 18, EMF 20 típusú olajsűrővel ellátva. Szállítási teljesítménye 20 m<sup>3</sup>/h. A pumpa a tápfeszültséget a tömegspektrométertől kapja, innen jön az elektronikus szabályozás is. Az MS készülékben egy turbomolekuláris szivattyú van elhelyezve, amely nagyvákuumot ( $< 5 \cdot 10^{-6}$  Torr) állít elő a kvadrupol analizátor részére. A turbomolekuláris szivattyúba nem kerülhet légköri levegő, csak kisvákuum. Az elővákuumot egy ugyancsak Edwards gyártmányú rotációs vákuumszivattyú biztosítja.

Mivel nincsen egységes, általánosan érvényes leírás arra, hogy egy új rendszer esetén melyek az optimális mérési beállítások ezért számos paramétert kellett meghatároznom és azokat optimalizálnom: eluens (desztillált víz) áramlási sebessége 0.5 ml/perc; szárítógáz mennyisége, nyomása, hőmérséklete (elektrospray ionizáció): 10 l/perc, 1811 Torr, 350 °C; kapilláris feszültség 3000 V; kvadrupol analizátor mérési paraméterei: gain=1, fragmentor=70, dwell=130 msec, cycle time=0.6 msec/cycle.

Az adott tenzid tömegspektrumának meghatározásához a beinjektált mintát pásztáztam ("scanneltem") mind pozitív, mind negatív polarizációnál, adott  $m/z$  (tömeg per töltés arány) értékeket keresve. A pásztázás  $m/z$  mérési tartománya 10-1500 közötti intervallum volt.

Az általam összeállított mérőrendszer egyik legfontosabb tulajdonsága, hogy négy, egymástól független  $m/z$  aránnyal rendelkező komponens adszorpcióját tudom egyidejűleg detektálni (SIM, Selective Ion Monitoring mód). Méréseimhez az előzőleg meghatározott, a tenzidmintára jellemző tömegspektrum négy legnagyobb intenzitású csúcsához tartozó komponenszt választottam. Ezután a mintákból a cmc-nél nagyobb koncentrációjú oldatot készítettem. Az Omnifit típusú,  $3 \times 100$  mm-es kromatográfiás oszlopot megtöltöttem analitikai mérlegen bemért Algyői homokkővel. Az adszorpciós mérések megkezdése előtt légtermosztátba téve két napig desztillált vizes mosással kondicionáltam, majd 20 mL/h (30 mL/perc) áramlási sebesség mellett, 60 atm nyomáson, 298 K-en rávezettem az eluenseket az alábbi program szerint:

- i) 30 percig vízáram
- ii) 220 percig  $c=0.08$  g/ ( $>$  cmc) koncentrációjú DBSJ átáramoltatása (adszorpció)
- iii) 400 percig elúció vízárammal (deszorpció).

Problémát jelentett, hogy az ESI-MS rendszeren nem vezethető keresztül folyamatosan az oldószerben oldott, nem párolgó minta (oldott anyag) oldata, hanem csak a tiszta, könnyen párolgó oldószer. Ellenkező esetben az ESI kamra, a kvadrupol analizátor tere, a kamrák fala és a detektor felülete gyorsan telítődik az oldott anyaggal és az egész mérőrendszer érzéketlenné válik. Méréstechnikailag ezt úgy sikerült megoldanom, hogy a detektorba egy segédpumpával folyamatosan tiszta vizet áramoltattam, majd kellően nagy időintervallumonként (3 vagy 5 percenként), szakaszos mintavétellel periodikusan fecskendeztem be az adszorbenssel töltött oszlopon áthaladó oldat ismert, kellően kis, reprodukálható térfogatú mennyiségét (5  $\mu$ L (Knauer szelep) vagy 0.5  $\mu$ L (Valco szelep)). A szelepek vezérléséhez egy számítógépes programot is kellett írnom, hogy a több napos méréseket automatizálni tudjam.

A kidolgozott mérőrendszer és mérési módszer alkalmas a vizsgált tenzidek adszorpciójának és deszorpciójának komponens-szelektív nyomon követésére S/L határfelületeken. Sikerült kvalitatív információt kapnom arról, hogyan adszorbeálódnak illetve deszorbeálódnak az egyes komponensek algyői homokkő felületén. Ipari alkalmazás szempontjából a módszer hasznosnak bizonyult, viszont az adszorpciós izotermákat, s ezzel együtt az adszorpciós veszteségeket nem sikerült kiszámítanom.

### 3.2.4. Konduktometriás titrálás

Cirkuláló vízfürdővel termosztált Metrohm gyártmányú duplafalú üvegcellába 25 cm<sup>3</sup> desztillált vizet pipettáztam, ebbe merítettem a Radelkis OK-0907P platina harangelektrodát. A titrálást TitroLine 96 típusú automata bürettával végeztem, amit T Control nevű szoftverrel vezéreltem. A bürettát buborékmentesen feltöltöttem 0.8 g/L-es koncentrációjú tenzidoldattal. A titrálást 60 s-ként 0.1-0.5 mL-es lépésekben végeztem, az egyensúly beállása után leolvastam a fajlagos vezetőképesség értékeket ( $\kappa$ ), s addig folytattam, amíg a mérőcellában a tenzidkoncentráció kellő mértékben meghaladta a cmc-t. A mérés során intenzív mágneses keverést alkalmaztam. A titrálást 298-338 K hőmérséklettartományban végeztem.

### 3.2.5. BET fajlagos felület meghatározása

Abból a célból, hogy az adszorbeált anyagmennyiségeket ne csak az adszorbens tömegegységére ( $n^s$ , mg/g), hanem annak felületegységére ( $\Gamma$ ,  $\mu\text{mol/m}^2$ ) is vonatkoztathassam, meghatároztam a homokkő minta fajlagos felületét. A mérés standard körülmények között történt (nitrogén gőz adszorpciója 77 K hőmérsékleten), Micromeritics Gemini 2375 automata szorptométerrel. A mérési eredményeket a BET-egyenlet felhasználásával értékeltem ki. A relatív nyomás tartománya  $0.05 < p/p_0 < 0.35$  volt.

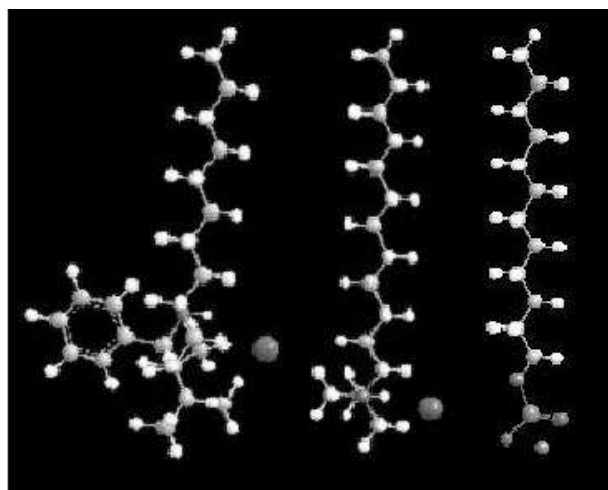
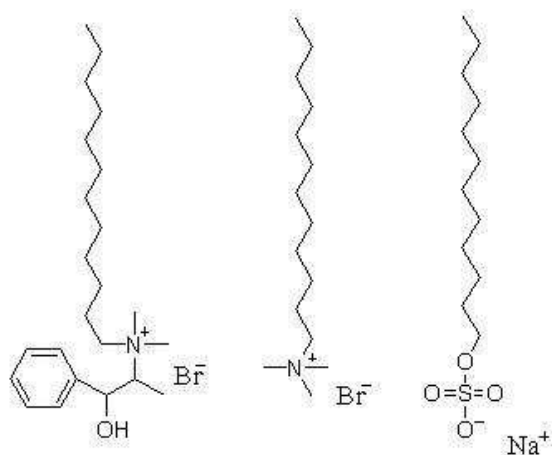
### 3.2.6. Röntgendiffrakciós (XRD) mérések

A DMEB oldatában szuszpendált EMX-826 montmorillonit (DME-M) illetve az etanol, n-hexán, THF és toluol oldószerekben duzzasztott szuszpenziók bázislap távolságát Philips röntgendiffraktométerrel (PW 1830 generátor, PW 1820 goniométer, PW1711 detektor, CuK $\alpha$  sugárzás:  $\lambda = 0.1542$  nm, 40 kV, 35 mA) 1-15° (2 $\Theta$ ) szögtartományban, szobahőmérsékleten mértem. Az oldószer párolgása miatt a mintákat Mylar fóliával fedtem be. Az elsőrendű Bragg-reflexiókhoz tartozó 2 $\Theta^\circ$  szögekből meghatároztam a montmorillonit agyagásvány bázislap távolságait ( $d_L = \lambda/2\sin\Theta$ ) a PW1877 számítógépes program segítségével.

## 4. Eredmények és értékelésük

### 4.1. (1*R*,2*S*)-(-)-*N*-dodecil-*N*-metilefedrinium-bromid (DMEB) királis tenzid mérési eredményei

(1*R*,2*S*)-(-)-*N*-dodecil-*N*-metilefedrinium-bromid (DMEB) királis tenzid és a vele homológ dodecil-trimetil-ammónium-bromid (C<sub>12</sub>TAB, DTAB) illetve nátrium-dodecil-szulfát (NaDS) szerkezete az 16. ábrán látható. A DMEB egy hidrofób C<sub>12</sub> alkilláncból és egy pozitív töltésű efedrin csoportból áll, melyek egy kvaterner ammónium nitrogénjén keresztül kapcsolódnak össze. A DTAB a kationos, a NaDS pedig az anionos tenzidek prototípusának tekinthető. Mindkettő igen jól ismert vegyület, számos publikáció széleskörűen mutatja be például micellaképződésüket [88] vagy viselkedésüket határfelületeken [71,89]. A DMEB felhasználási területe igen változatos. Királis szerkezete miatt használják gyógyszerhatóanyagok enantiomerjeinek kapilláris elektroforézissel történő elválasztásához [27,90,91], enantioszelektív szol-gél vékonyréteg filmek előállításához templátként [92], királis katalizátornak pl. a Michael reakcióban [93] és optikailag aktív l-aminosavak szintézisének micelláris mikrokörnyezet biztosítására [94]. Számos efedrin származék eredményes katalizátornak bizonyult dietilcink és arilalkilaldehidek enantioszelektív addíciójánál mind homogén [95,96], mind heterogén [97,98] reakciókörülmények között.



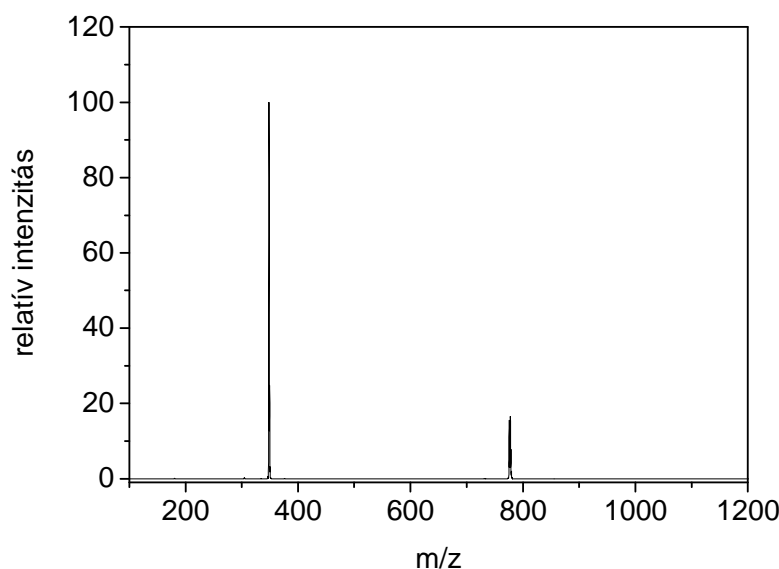
16. ábra (1*R*,2*S*)-(-)-*N*-dodecil-*N*-metilefedrinium-bromid (DMEB) szerkezete összehasonlítva a dodecil-trimetil-ammónium-bromid (DTAB) és nátrium-dodecil-szulfát (NaDS) szerkezetével.

A DMEB tenzid micellaképződését vizsgálták már vizes oldatban felületi feszültség méréssel, konduktometriás, potenciometriás módszerrel és UV-spektroszkópiával [99], valamint fluoreszcenciával, fényszórásméréssel és elektronmikroszkóppal [100]. Ezen publikációk több eredménye is bizonyos szempontból ellentmondásban vagy egymással.

Oremusová és Greksaková szerint a DMEB aggregátumok hidrodinamikai sugara 303 K hőmérsékleten 3.3 nm, mely gömb alakú micelláknak felel meg [99]. Roy és munkatársai ezzel szemben, ugyanezen a hőmérsékleten, polidiszperz óriás vezikulák kialakulása mellett érvelnek, melyek mérete 165 nm-től 1.1  $\mu\text{m}$ -ig terjed [100].

#### 4.1.1. A DMEB tömegspektruma

A tömegspektrum tükrözi a vizsgált molekula, illetve a belőle származó töltéssel rendelkező fragmentumok relatív tömegeit. A molekulaion fölös belső energiája miatt elbomlik és gyökök, ionok vagy neutrális molekulák képződnek belőle [101]. A tömegspektrum tömeg/töltés arány szerint rendezett csúcsok sorozata, melyek helye az ionok tömegszámával, magassága az ionok mennyiségével arányos.



17. ábra: A DMEB kationos tenzid tömegspektruma pozitív polarizációnál.

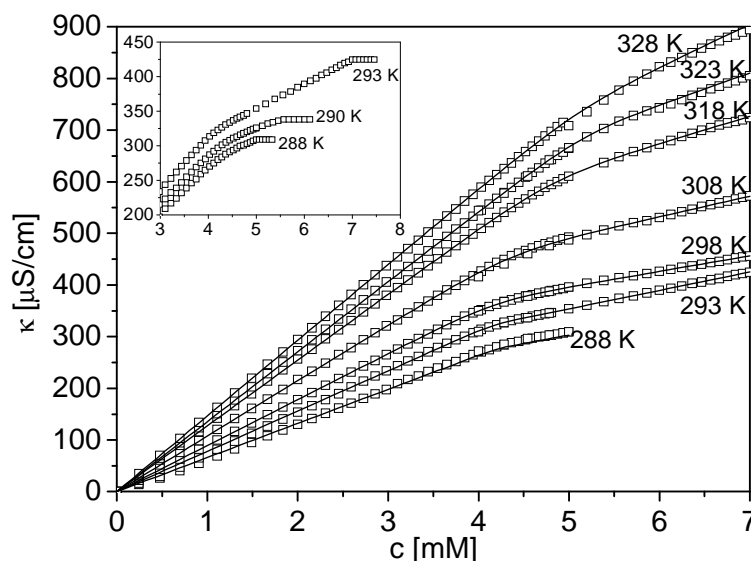
A DMEB kationos tenzid pozitív polarizációnál kapott tömegspektrumában 348.3 m/z értéknél a  $\text{Br}^-$  nélküli disszociált kvázi molekulaion báziscsúcsa látható a 17. ábrán. Az ionizáció hatására a molekulaion egyes kötéseit felszakadhatnak és így az eredeti molekulánál kisebb tömegű molekulafragmensek képződnek. Ez a fragmentáció jellemző az adott molekulára, adott körülmények között. A DMEB tenzidmolekula ezen mérési körülmények mellett az alábbiak szerint fragmentálódik: az efedrin csoport aromás gyűrűje benzilhasadással lehasad [102] és közben benzilkation keletkezik 77 m/z értékkel. A keletkezett benzilkation összekapcsol két – a kvázi molekulaionból  $\text{H}^+$  távozásával létrejött – tenzid

molekulagyököt, molekulafragmenst, mely 775.59 m/z értékkel jelenik meg a tömegspektrumban.

#### 4.1.2. A DMEB micellaképződésének konduktometriás vizsgálata

Híg oldatban az ionos tenzidek jól disszociálnak. Elektrokémiai mérések során mindkét ion (felületaktív ion és ellenion) a töltésével ellentétes töltésű pólus felé vándorol, minőségétől függően eltérő sebességgel. A tenzidkoncentráció növelésével az ionok mennyisége növekszik és a cmc-ig az oldat fajlagos vezetőképessége ( $\kappa$  ( $\mu\text{S}/\text{cm}$ )) nagymértékben nő. Nagyobb koncentrációknál a tenzidionokból elektromos töltésű micellák képződnek, amelyek elektrosztatikusan maguk köré vonzzák az ellenionok egy részét (töltésárnyékoló hatás). A micellaképződés miatt a töltéshordozók (tenzidionok, ellenionok és micellák) mennyisége a tenzidkoncentráció növelésével kisebb mértékben növekszik, mint a cmc-nél kisebb koncentrációknál, másrészt a micellaionok mozgása sokkal kisebb. Ezért az ionos tenzidek vizes oldataiban a  $\kappa$  a cmc után lényegesen kisebb mértékben növekszik, mint a cmc előtt. Első közelítésben a fajlagos vezetőképesség a koncentráció lineáris függvénye, a cmc előtt és után eltérő meredekséggel. A DMEB 288-328K tartományban meghatározott konduktometriás titrálási görbéi az 18. ábrán láthatók.

A bal felső sarokban lévő ábra mutatja a különbséget a töltött micellák (Stern részecskék [103]) vezető, és az oldhatósági határ felett képződő csapadék nem-vezető tulajdonságai között. 280 K < T < 293 K hőmérséklet és 4.5 mM < c < 5.5 mM koncentráció tartományban a  $\kappa = f(c)$  görbéken két töréspont jelenik meg. Az első töréspont rendelhető a cmc-hez, a második pedig a csapadékképződéshez ( $c_{\text{csap}}$ ). A tenzidkoncentráció növekedésével, az oldhatósági határ (telítés) elérése után egy konstans, vagy enyhén emelkedő vezetőképesség tapasztalható, ami a nem-vezető részecskék keletkezésével magyarázható. 288 K alatt a  $c_{\text{csap}}$  és cmc közötti különbség nem egyértelmű. A DMEB telítési koncentrációja e hőmérsékleteknél egyre alacsonyabb értékeket ér el, a két töréspont igen közel kerül egymáshoz, emiatt nehezen dönthető el, hogy az adott töréspont melyik tulajdonságot reprezentálja. A fázisszeparáció a titrálás alatt szemmel is jól látható volt, amikor a teljesen átlátszó oldat hirtelen zavaros lett. A DMEB oldhatóságának változását a hőmérséklettel a 19. ábrán tüntettem fel.



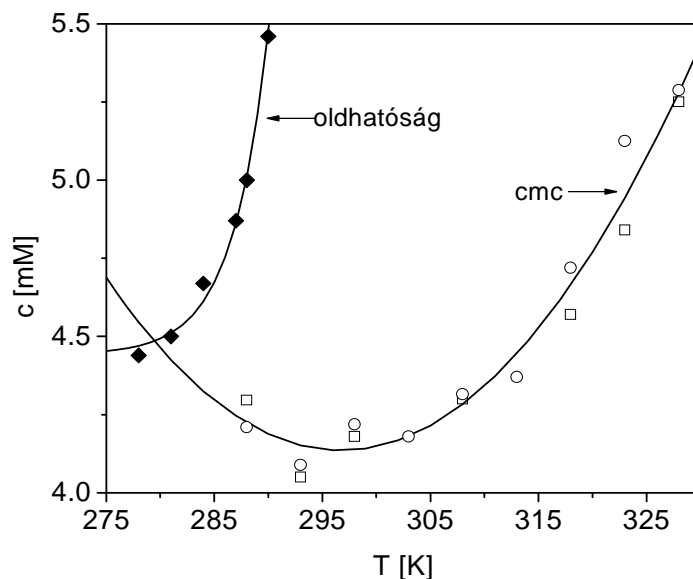
18. ábra: A fajlagos vezetőképesség változása a DMEB koncentrációjának függvényében, különböző hőmérsékleteken. A bal felső sarokban lévő ábrán látható görbék két töréspontja közül az első a micellaképződést, a második a csapadékképződést mutatja.

Az ábra nagyobb részén látható görbék mindegyike lineárisan növekszik a tenzid koncentrációjának növekedésével, a változást egy törésponttal, két különböző meredekségű egyenes írja le. Az ilyen típusú görbéket az irodalomban sokáig a két egyenes szakaszpár extrapolációjával értékelték ki [104,105], ahol a metszéspont helye a cmc, a meredekségek hányadosa pedig a micella disszociációfoka. Az újabb irodalom [106,107] alapján ezen konduktometriás görbék kisebb hibaszázalékkal, pontosabban illeszthetők az integrális Boltzmann függvényvel:

$$\kappa = a_1 c + a_3 (a_2 - a_1) \ln \left( \frac{1 + \exp \left[ (c - a_4) / a_3 \right]}{1 + \exp (-a_4 / a_3)} \right) \quad (38)$$

ahol  $a_1$  és  $a_2$  a meredekség a poszt- és premicelláris régiókban,  $a_3$  a magasság az  $a_4 = \text{cmc}$  pontban.

A konduktometriás és a mikroklorimetriás módszerrel meghatározott cmc adatok hőmérsékletfüggését a 19. ábrán mutatom be.



19. ábra: A DMEB oldhatósága (◆) valamint konduktometriás (□) és mikroklorimetriás (○) cmc értékei.

A kísérleti adatokra másodfokú függvény illeszthető [47,51,57,108]:

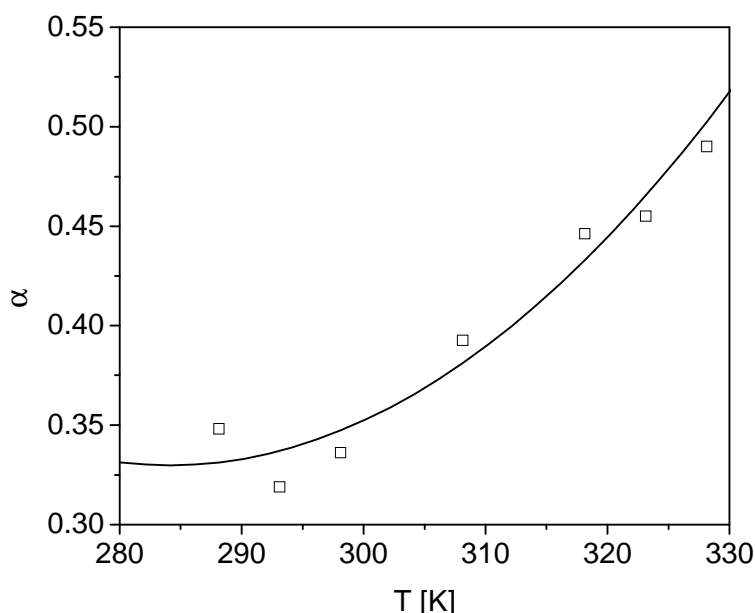
$$\ln cmc = a + bT + cT^2 \quad (39)$$

ahol  $a, b, c$  illesztési konstansok. A görbe egy minimumon megy keresztül szobahőmérséklet közelében. Az oldhatósági görbe és a cmc adatokra illesztett függvény metszéspontja ( $c_{csap} = cmc$ ) 280 K hőmérsékletnél látható, ami a DMEB tenzid Krafft-hőmérsékletének ( $T_K$ ) felel meg [109-111]. A  $T < T_K$  tartományban hidratált kristályok vannak egyensúlyban tenzidmonomerekkel.  $T > T_K$  esetén a tenzid oldhatósága a hőmérséklet emelkedésével igen megnő és a cmc illetve az oldhatósági görbék által határolt területen egy izotróp micellás oldat létezik. A Krafft pont az ionos tenzidek egyik legfontosabb paramétere. A jól ismert cetilpiridínium bromid, cetil-trimetil-ammónium bromid és a nátrium-dodecil-benzol-szulfonát Krafft pontja rendre 298, 299 és 306 K [112], ami miatt e tenzidek felhasználási köre erősen korlátozott.

A konduktometriás titrálási görbék jól mutatják, hogy a vezetőképesség a cmc elérése előtt és után is növekszik a hőmérséklet emelkedésével. Micellás rendszerben ( $c > cmc$ ) a fajlagos vezetőképesség csökken a valódi oldat ( $c < cmc$ ) fajlagos vezetőképességéhez viszonyítva, ami a gömbmicellák  $\alpha_{app}$  látszólagos disszociációfokával függ össze. Az irodalomban kétféle elmélet olvasható ezzel kapcsolatban. Az egyik elmélet szerint [105] a micella  $\alpha$  disszociációfoka jó közelítéssel számolható a titrálási görbékre illesztett két



lineáris egyenes meredekségének hányadosával:  $\alpha = \frac{m_2}{m_1}$ , ahol  $m_1$  a töréspont előtti,  $m_2$  a töréspont utáni szakasz meredekségei, ha az egyenesek egyenletét  $y_i = m_i x + b_i$  formában írjuk fel. Határesetben  $\alpha = 0$ , amikor a micellát alkotó tenzidionok egyike sem disszociál, illetve  $\alpha = 1$ , amikor a disszociáció teljes. A másik elmélet szerint [103]  $\alpha$  jelentése (fizikai tartalma) sokkal összetettebb. A kísérletileg meghatározható  $\alpha$  paraméter egy látszólagos disszociációfok (a továbbiakban ezért  $\alpha_{app}$  jelölést használók), s eszerint az ellenionok specifikus elektrosztatikus erőkkel és nem-specifikus, hosszú-távú elektrosztatikus erőkkel kötődhetnek a micellaionokhoz. A micella felületének környezetében így elektromos kettősréteg alakul ki: a Stern réteget ( $\alpha_{st}$ ) egy diffúz ionatmoszféra követi ( $\alpha_{diff}$ ), s így  $\alpha_{app} = \alpha_{st} \alpha_{diff}$ . A Gilányi-féle elmélet alapján végzett számítások szerint a micellaionok mindig teljesen disszociált állapotban vannak ( $\alpha_{st} = 1$ ) és a látszólagos, köztes  $0 < \alpha_{app} < 1$  értékek teljes mértékben a micellaionok és az ellenionok hosszútávú elektrosztatikus kölcsönhatásának következménye ( $\alpha_{app} = \alpha_{diff}$ ).  $\alpha_{app}$  a szénatomszám növekedésével csökken, a hőmérséklet növekedésével növekszik [104,105]



20. ábra: A látszólagos disszociációs állandó ábrázolása a hőmérséklet függvényében.

A DMEB konduktometriás titrálási görbéit az integrális Boltzmann függvénnyel illesztettem, a kapott  $a_1$  és  $a_2$  meredekségek hányadosából megkaptam a látszólagos

disszociációfok értékeit, melyek hőmérsékletfüggése az 20. ábrán látható. A kísérleti adatokra az

$$\alpha = a' + b'T + c'T^2 \quad (40)$$

polinomiális függvény illeszthető [47,57,108], ahol  $a', b', c'$  illesztési konstansok. 290 és 328 K között  $\alpha_{app}$  értéke a 0.33–0.49 intervallumban közel exponenciálisan növekszik, mely tendencia jó egyezést mutat az irodalmi adatokkal [99].

Gilányi szerint a látszólagosan részleges disszociáció ellenére a micellákat alkotó tenzidmolekulák mindegyike teljes mértékben disszociál tenzid kationra és bromid ellenionra [103]. Az anionok egy diffúz elektromos kettősréteget (külső fegyverzetet) alkotva kötődnek a pozitív felületi töltésű micellák belső fegyverzetéhez.  $\alpha_{app}$  növekedése a hőmérséklettel arra utal, hogy a kettősréteg egyre diffúzabbá válik az ellenionok növekvő hőmozgása révén. Az ellenionok lazább kötődése a micella kationok növekvő vezetőképességét eredményezi. A növekedésben szerepet játszhat a micella növekvő mozgékonyasága is. A hőmérséklet emelkedésével viszont a monomer kationok mozgékonyasága is növekszik, s mivel  $\alpha_{app}$  a kétféle (micella és monomer) kation fajlagos vezetőképességének aránya, ezért a hőmérsékletfüggésben a micella kationok növekvő mozgékonyaságának jelentősége sokkal kisebb a kettősréteg vastagságához növekedéséhez képest.  $\alpha_{app}$  viszonylag magas értékei az DMEB fejcsoportjának nagy méretével hozható összefüggésbe, mert az ellenionok kötődése szterikus okok miatt kevésbé kedvezményezett [105].

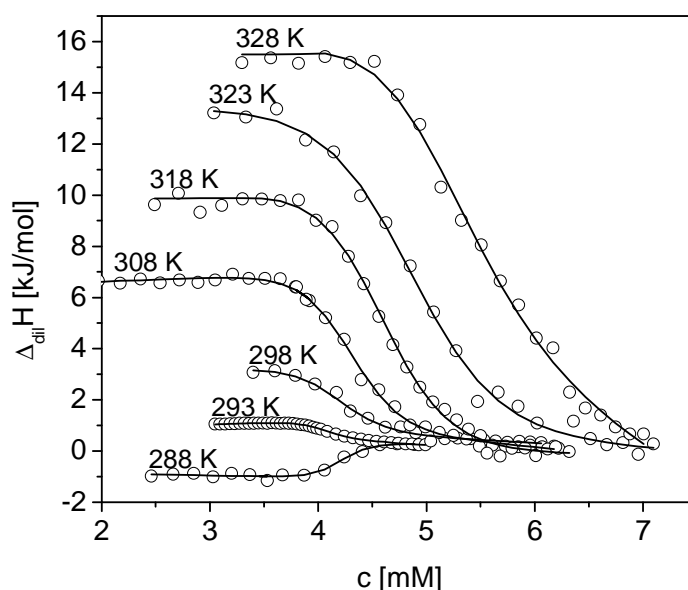
Ionos és nemionos tenzidek cmc-je a hidrofób alkilánc hosszának növekedésével csökken [46,47,104,105,113]. Ionos tenzidek cmc-je a hőmérséklet növekedésével növekszik, vagy – alacsony Krafft-hőmérséklet esetén – először csökken, majd egy minimum elérése után meredeken növekszik [46,47,49,51,104,105,113]. A látszólagos disszociációfok szénatomszám- és hőmérsékletfüggése kvalitatíve a cmc szénatomszám- ill. hőmérsékletfüggését követi [104]. Ahogy a cmc-t, úgy  $\alpha_{app}$  értékét is jelentősen befolyásolja a hidrofil fejcsoport minősége és szerkezete [105].

A konduktometriás és mikrokalorimetriás vizsgálatok kivitelezéséhez szükséges  $c > 15$  mM koncentrációjú DMEB oldatok tárolása során túszerű kristálykiválást tapasztaltam. A kristályok enyhe melegítés hatására visszaoldódtak, az oldat ismét homogenizálódott. Ez a jelenség az oldhatósági fázisdiagram metastabil régiójával hozható kapcsolatba. Mivel így nem titrálhattam vizet kellően tömény tenzidoldattal ( $c \gg cmc$ ), így víz helyett egy cmc-hez közeli híg tenzidoldattal töltöttem fel a mérőcellákat és egy kristálykiválástól mentes

közepesen tömény tenzidoldattal ( $c > \text{cmc}$ ) a titrátorokat. E kompromisszumos megoldás hátránya, hogy a konduktometriás ill. a kalorimetriás jelek nagysága csökkent, de még így is jól kiértékelhetők voltak.

#### 4.1.3. A DMEB micellaképződésének termodinamikai analízise

A hét különböző hőmérsékleten meghatározott titrálási görbe entalpiaadatait a kalorimetriás cellába juttatott tenzid koncentrációjának függvényében ábrázoltam a 21. ábrán.



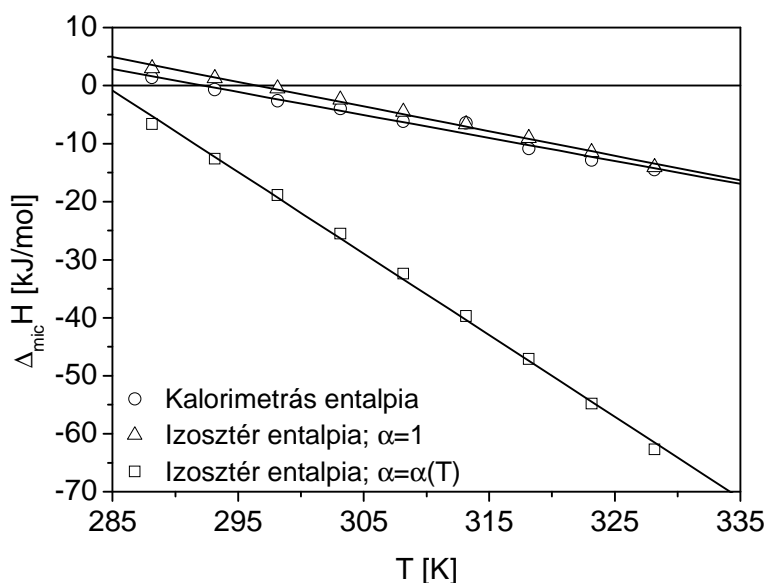
21. ábra: A differenciális hígulási entalpiák változása a DMEB koncentrációjának függvényében, a 288-328 K hőmérséklet tartományban.

A szigmoidálisnak tekinthető titrálási görbék három jellegzetes szakaszra oszthatók: premicelláris régió, posztmicelláris régió és a kettő közötti micellaképződési zóna. A premicelláris tartományban mérhető erősen endoterm hígulási folyamat entalpiaváltozása három részfolyamat bruttó hőeffektusának tekinthető: *i*) a tenzidmicellák hígulása; *ii*) a micellák bomlása egyedi tenzidmolekulákká; és *iii*) az egyedi tenzidmolekulák hígulása. A posztmicelláris tartományban észlelt közel atermikus hígulási folyamat entalpiaváltozása a tenzidmicellák (bomlás nélküli) hígulását kísérő hő. Látható, hogy a micellák bomlása, ill. képződése nem rendelhető egy konkrét tenzidkoncentrációhoz, hanem csak egy viszonylag szűk koncentráció tartományhoz. Minden görbe esetén, az átmeneti zónában kijelölhető az a koncentráció érték, amely a szigmoidális görbe inflexiós pontjának felel meg. Ez a koncentráció érték maga a cmc, a micellaképződés entalpiáját pedig a szigmoidális görbe fesztávolságaként (magasságaként) definiálhatjuk ebben a pontban. Az egyes titrálási

görbékhez tartozó  $cmc$  és  $\Delta H_{mic}$  adatokat egységesen a (14) egyenlettel illesztve paraméterként kaptam meg.

A 21. ábra és a (12) egyenlet szerint az DMEB micellaképződése exotermből endotermbe vált át 288 és 293 K közötti tartományban. A váltás hőmérsékletén a micellaképződés atermikus folyamat. A kalorimetriás  $cmc$  értékek a 19. ábrán láthatók. A két különböző módszerrel kapott eredmények (konduktometria és kalorimetria) igen jó egyezést mutatnak egymással és összhangban állnak Oremusová és Greksaková eredményeivel [99]. Jelentősen eltérnek viszont a Roy és munkatársai által leírtaktól [100].

A 22. ábrán a micellaképződési entalpiákat ábrázoltam a hőmérséklet függvényében. A vizsgált hőmérséklet tartományban a függvény menete lineáris, meredeksége negatív. A micellaképződés entalpiája 292 K-en előjelet vált ( $\Delta_{mic}H=0$ ), ami közel van ahhoz a hőmérséklethez, ahol a 19. ábrán látható  $cmc$  vs  $T$  függvény minimumon megy keresztül.  $\alpha=1$  esetén, a (7) van't Hoff reláció értelmében, a micellaképződés atermikussá válik annál a hőmérsékletnél, ahol a  $cmc$  minimumot ér el.  $\Delta_{mic}H_{vH}$  alacsonyabb hőmérsékleten pozitív, magasabb hőmérsékleten negatív előjelű.



22. ábra DMEB micellaképződési entalpiájának hőmérsékletfüggése és összehasonlítása az  $\alpha=1$  és  $\alpha=\alpha(T)$  összefüggések figyelembevételével meghatározott  $\Delta_{mic}H_{vH}$  van't Hoff entalpiaadatokkal.

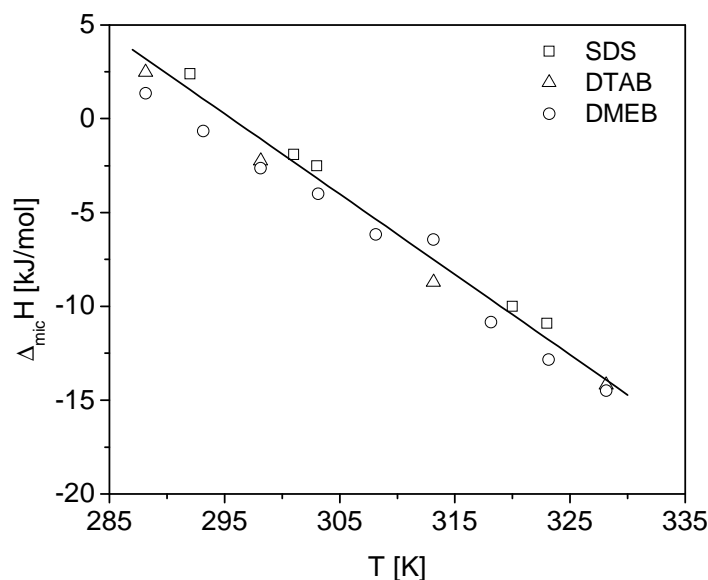
A közvetlenül, kísérletileg meghatározott mikrokalorimetriás entalpiaadatok viszonylag jó egyezésben állnak a közvetett módon, a  $cmc$  hőmérsékletfüggése alapján a van't Hoff reláció

$$\Delta_{\text{mic}}H_{\text{vH}} = -RT^2 \left( (2-\alpha) \frac{\partial \ln \text{cmc}}{\partial T} - \frac{\partial \alpha}{\partial T} \ln \text{cmc} \right)_p \quad (41)$$

$$= -RT^2 \left[ (2-\alpha)(b+2cT) \right] - \left[ (b' + 2c'T) \ln \text{cmc} \right] \approx a'' + b''T + c''T^2$$

alapján [47,51,57,59,108] számított  $\Delta_{\text{mic}}H_{\text{vH}}$  (izosztér) entalpiaadatokkal  $\alpha=1$  fennállása esetén, annak ellenére, hogy  $\Delta_{\text{mic}}H$  kb. 2 kJ/mol-lal exotermebb. Az egyezés nem kielégítő, ha a (7 ill. 41)  $\alpha=\alpha(T)$  veszem figyelembe. Az eltérés a hőmérséklet emelkedésével egyre növekszik. Mérési eredményeim alátámasztják Gilányi elméletét a disszociációs állandót illetően [103], valamint  $\alpha=1$  esetén a kalorimetriás és a van't Hoff entalpiák közötti jó egyezést is [47,51,57,59,108].

Az DMEB-re vonatkozó mikrokakorimetriás  $\Delta_{\text{mic}}H$  adataimat összehasonlítottam az irodalomból vett másik két ionos tenzidre meghatározott adatsorozattal [49,113].

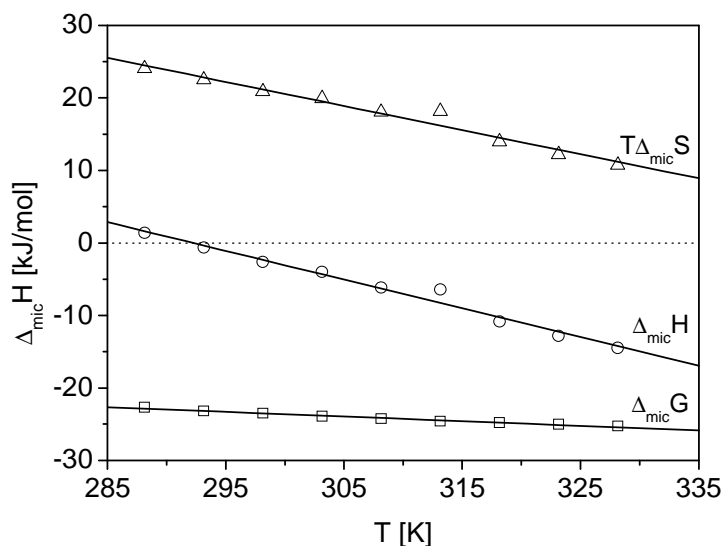


23. ábra: A DMEB és azonos hidrofób (dodecil) láncot, de különböző hidofil fejcsoportot tartalmazó ionos tenzidek (NaDS (nátrium dodecil szulfát) [112]; és DTAB (dodecil trimetilammónium bromid) [49]) kalorimetriával meghatározott micellaképződési entalpiáinak összehasonlítása.

Az összehasonlításul választott tenzidek a kationos és az anionos tenzidek prototípusai: a dodecil-trimetil-ammónium bromid és a nátrium-dodecil-szulfát. E tenzidekre jellemző, hogy hidrofób csoportjuk az DMEB-vel megegyezően a dodecil lánc, a hidofil fejcsoportok összetétele és szerkezete viszont különböznek egymástól (16. ábra). Ennek ellenére, a három ionos tenzid  $\Delta_{\text{mic}}H$  értékei ill. azok hőmérsékletfüggése ( $\Delta_{\text{mic}}C_p$ ) csaknem

megegyezik:  $\Delta_{\text{mic}}C_p$  DMEB esetén  $-420 \text{ J/K mol}$ , DTAB esetén  $-423 \text{ J/K mol}$  [113] és NaDS esetén pedig  $-426 \text{ J/K mol}$  [49], (ábra). Ebből az következik, hogy az ionos tenzidek micellaképződésének entalpiáját főleg a hidrofób csoport szerkezete, ill. a paraffin lánc hosszúsága határozza meg, az ionos csoport minősége másodlagos. Az irodalmi adatokat tovább elemezve, az alkil-trimetil-ammonium bromid tenzidhomológok (azonos fejcsoport, különböző alkil-lánc hosszúság)  $\Delta_{\text{mic}}H$  értékei  $25^\circ\text{C}$ -on a decil, dodecil, tetradecil és hexadecil homológ tagokra rendre  $+0.2$ ;  $-2.3$ ;  $-4.9$  és  $-9.8 \text{ kJ/mol}$  [103].

A cmc ismeretében az (5) egyenlet felhasználásával számítottam a micellaképződés  $\Delta_{\text{mic}}G$  szabadentalpia változását, majd ezt a (9) egyenlet alapján a kalorimetriásan meghatározott  $\Delta_{\text{mic}}H$  entalpiaváltozással kombinálva számítottam a  $T\Delta_{\text{mic}}S$  entrópia tagot. E termodinamikai potenciálok hőmérsékletfüggését mutatom be a 24. ábrán.



24. ábra: A DMEB micellaképződésének szabadentalpia, entalpia és entrópia változása a hőmérséklet függvényében, vizes oldatban.

A hőmérséklet emelkedésével az entalpiatag csökken (a micellaképződés exotermitása nő), és az entrópiatag is csökken. Ez a tendencia azzal függ össze, hogy a hőmérséklet emelkedésével a hidrofób effektus (a tenzid monomerek alkil-láncának dehidratációja) egyre kisebb szerepet játszik a micellaképződésben, a folyamat hajtóereje egyre inkább az alkil-láncok közötti kedvező van der Waals kölcsönhatás [40,41]. A micellaképződés a 24. ábrán bemutatott hőmérséklet tartományban entrópia növekedéssel jár ( $T\Delta_{\text{mic}}S > 0$ ). Ezzel szemben  $T_C = 292 \text{ K}$ -en  $\Delta_{\text{mic}}H = 0$  (a folyamat atermikus), e karakterisztikus hőmérséklet alatt  $\Delta_{\text{mic}}H > 0$  (a folyamat endoterm),  $T_C$  fölött pedig  $\Delta_{\text{mic}}H < 0$  (a folyamat exoterm). A

fentiekből következik, hogy 292 K-en a micellaképződés tisztán entrópia kontrollált, fölötté az aggregáció az entrópia és az entalpia tag által is kedvezményezett, míg 292 K alatt a kedvezőtlen entalpiatagot a kedvező, pozitív entrópiatag (entrópia növekedés) túlkompenzálja. Általánosságban elmondható, hogy az entalpia-entrópia kompenzációnak köszönhetően a szabadentalpia tag (negatív) széles hőmérséklet tartományban is csak kis mértékben változik (ld. 24. ábra).

#### **4.1.4. A DME-M organokomplex szerves közegű szuszpenzióinak röntgendiffrakciós vizsgálata**

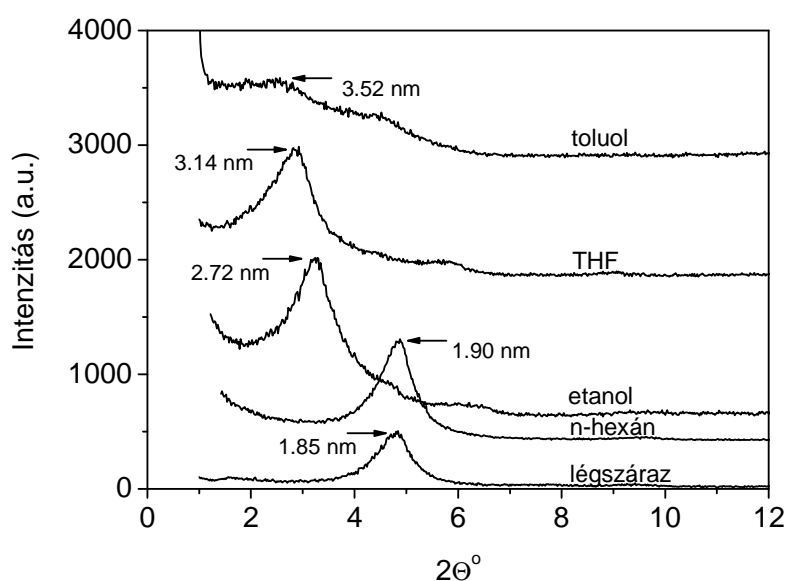
A DMEB tenzidet micellaképződésének vizsgálatán túl hidrofil montmorillonit agyagásvány organofilizálásához is felhasználtam.

A montmorillonit hármas rétegrácsú, lamellás szerkezetű agyagásvány [114,115]. Szerkezeti alapegységei az  $\text{SiO}_4$  tetraéderek (T) síkhálói. Ehhez a réteghez egy  $\text{AlO}(\text{OH})$  oktaéderréteg (O) és egy újabb  $\text{SiO}_4$  tetraéderréteg (T) csatlakozik. Az így kialakuló hármas rétegrács TOT típusú. Az ásvány szerkezeti képlete:  $\text{Al}_2[\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2]_n \cdot \text{H}_2\text{O}$ . A réteges felépítés önmagában nem kiegyenlített, szabad töltések lekötésére kationok, illetve ezen keresztül további TOT rétegek kapcsolódnak egymáshoz. A tetraédes koordinációban számos  $\text{Si}^{4+}$ - $\text{Al}^{3+}$  helyettesítés, az oktaédes koordinációban pedig  $\text{Al}^{3+}$ - $\text{Mg}^{2+}$  és  $\text{Al}^{3+}$ - $\text{Fe}^{2+}$  helyettesítés fordul elő. Az ún. izomorf helyettesítések miatt a rétegben negatív töltésfelesleg jelentkezik, melyet a rétegek között és a szilikátlamellák felületén kationok (legtöbbször  $\text{Na}^+$ ) egyenlítene ki. E kationok lazán kötött helyzetük folytán különböző szervetlen és szerves kationokkal kicserélhetők.

Az organokomplex szerkezete a szilikátréteg és a tenzidréteg egységek periodikus ismétlődésével alakul ki, szárazon és folyadék közegben diszpergálva is. A réteges szerkezetű agyagásványok egyik lényeges tulajdonsága, hogy a szilikátrétegek szabályos, párhuzamos elrendeződésben követik egymást egy-egy diszkrét lamellakötegen belül. Így a rétegek vastagsága és távolsága röntgendiffrakciós módszerrel meghatározható.

Az ioncserével előállított organokomplex (DME-M) TOC (Total Organic Carbon) analízissel meghatározott tenzidtartalma 0.67 mmol/g. Ez az érték kisebb, mint a Süd-Chemie cég által megadott 0.90-1.0 mmol/g kationcsere kapacitás. Ez azzal magyarázható, hogy a montmorillonitnak nem minden kationcsere pozíciója hozzáférhető a DMEB nagy térigényű fejcsoportja számára. Felmerült a kérdés, hogy a DMEB alkalmas-e a montmorillonit kellő mértékű hidrofóbizálására, amely elősegíti az organokomplex duzzadását alkalmasan megválasztott szerves közegben. A duzzadás mértékéül a légszáraz állapotú organokomplex

$d_L$  röntgendiffrakciós bázislaptávolságának növekedését választottam. Duzzasztó közegeként különböző polaritású oldószereket használtam: 1-hexán, toluol, tetrahidrofurán (THF) és etanol. A röntgendiffrakciós spektrumokat a 25. ábrán mutatom be. Az elsőrendű reflexiók értékei a légszáraz mintára illetve a választott folyadékok polaritásának sorrendjében 1.85; 1.90; 2.72; 3.14 és 3.52 nm. A röntgendiffrakciós mérések szerint az organokomplex szerves oldószerekben duzzasztható, a duzzadás mértéke a közeg polaritásának függvényében maximum szerint változik. A  $d_L$  bázislaptávolság növekedésének mértéke a vizsgált szerves oldószerek közül a legkisebb polaritású hexánban csekély, a közepes polaritású toluolban a legnagyobb, THF-ban és etanolban pedig közepes.



25. ábra: A DMEB-vel organofilizált EXM-838 montmorillonit (DME-M) röntgendiffraktogramjai légszáraz állapotban és különböző polaritású szerves folyadékokban.

A fenti tendencia az agyagásvány-organokomplexek ún. mozaikszerkezetével magyarázható [115]. Az eredetileg hidrofíl montmorillonit lamellák felülete az organofilizálás következtében jelentős mértékben hidrofóbizálódik: ezért az interlamelláris expanziót az a folyadék idézi elő leginkább, amelynek kölcsönhatása mindkét polaritású felülethányaddal optimális (a szilikátfelületeket még jól nedvesíti, az alkiláncokat már jól szolvatálja): ez a folyadék a közepes polaritású toluol [116-118].

A duzzasztófolyadékban az organofilizált montmorillonit lamellák rendezettségét tükrözi, ha az elsőrendű reflexió éles, ill. a másod- és harmadrendű Bragg reflexiók is megjelennek. A 25. ábra szerint etanolban és THF-ban nagyfokú a rendezettség, toluolban ennek mértéke csekély: kvantitatíve még az elsőrendű reflexiók pozíciója is nehezen



azonosítható. Toluolos közegben már híg szuszpenzióban is erőteljes gélesedés ment végbe, amelynek mértéke a szárazanyagtartalommal tovább növekedett. A különböző módon előkezelt, toluolban duzzasztott (1 napig állandó rázással; 5 napig körkörös kevertetéssel; időnként ultrahangos kezeléssel) minták röntgendiffrakciós spektruma között alig volt különbség; a rendezettség mértéke mindegyik esetben csekély. A röntgendiffrakciós mérések eredményei és a vizuális megfigyelések azt sugallják, hogy a toluol/DME-M rendszerben nagymértékű expanszió, ill. számottevő delamináció megy végbe. Ezzel együtt megállapítható, hogy az DMEB-vel organofilizált montmorillonit duzzadási sajátsága nagymértékben hasonló a más kationos tenziddel (alkil-ammónium kloridok, alkil-piridinium kloridok) organofilizált montmorillonit duzzadási sajátságához [114].

A duzzasztható organokomplex interlamelláris expansziója, ill. az interlamelláris tér összetétele fontos szerepet játszik ún. nanofázisú reaktorokban lejátszódó, katalitikusan aktív fém (pl. Pd, Pt) nanorészecskék szintetizálásánál [119-121] vagy vízben korlátozottan oldódó vegyületek adszolubilizációja esetén [118,122,123]. A DMEB királis tenzid aktív és szelektív katalizátornak bizonyult homogén és heterogén katalitikus reakciókban egyaránt, mint például benzaldehidnek dietilcinkkel történt enantioszelektív alkilálási reakciójában [124].

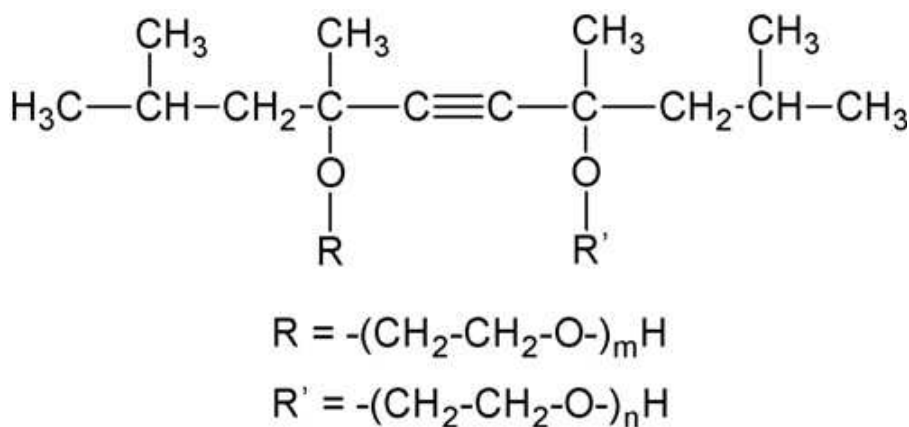
#### **4.2. $\alpha,\alpha'$ -[2,4,7,9-tetrametil-5-decil-4,7-diil]bisz[ $\omega$ -hidroxil-poli(oxietilén)] (Surfynol 465) nemionos gemini tenzid mérési eredményei**

Az SZTE Kolloidkémiai Tanszékén 2002-ben indult „Polimer-tenzides elárasztási kísérlet Algyő mezőben” című K+F projektbe kapcsolódtam be 2004 őszén. E projektben hét kutatócsoport vesz részt és célunk találni egy olyan tenzidet, mely alkalmas fokozott hatékonyságú, harmadlagos kőolajkiszorítási (EOR) kísérletekben a kőzetek pórusaiban lévő maradékolaj kitermelésére. A tenziddel szemben támasztott követelmények közé tartozik, hogy ipari méretben is gazdaságosan előállítható legyen, réteghelyi körülmények között éveken keresztül stabil maradjon, alacsony felületi feszültséggel és víz/olaj határfelületi feszültséggel rendelkezzen, kicsi legyen a kritikus micellaképződési koncentrációja és minél kevésbé adszorbeálódjon a tárolókőzetben. Alacsony cmc-jük és jobb felületaktivitásuk miatt a választás a gemini típusú tenzidekre esett.

A gemini tenzidok tiszta alapanyagokból történő szintézise általában drága, ami a gyakorlati felhasználásukat is igen korlátozza. Az Air Products and Chemicals cég kifejlesztett egy viszonylag költség-hatékony technológiát és előállította a számos ipari területen használható gemini tenzidok Surfynol 400 családját. Ezen család tagjait felhasználják szökőkutak tisztítására, latex bemeztetéshez, mezőgazdasági vegyszerekben, nedvesítőszerként fém-megmunkálási folyamatokban, nyomásérzékeny ragasztóanyagokban, betonozáshoz vagy olajkutak cementálásához [125-128]. Az acetilén-diol alapú tenzideket különböző mennyiségű etilén-oxid (EO) és 1,4-diizobutil-1,4-dimetilbutindiol reakciójával állítják elő. Az EO egységek számának növelésével növekszik a HLB érték, ezáltal módosul a tenzid vízoldhatósága, cmc-je illetve nedvesedési és adhéziós tulajdonsága is.

Számos tudományos cikk bizonyítja a Surfynol tenzidok alkalmasságát például gáz és folyadékkromatográfiában használt szilika állófázisok felületmódosításában [129], polimerekkel kombinálva víz-bázisú nyomtatótinták minőségének javítására [130], redukáló és stabilizáló tulajdonságainak kihasználásával arany nanorészecskék gyártására [131], és nedvesítő hatékonysága miatt kerámiagyártásban is alkalmazzák [132].

A Surfynol 400 családból az  $\alpha,\alpha'$ -[2,4,7,9-tetrametil-5-decil-4,7-diil]bisz[ $\omega$ -hidroxil-poli(oxietilén)] (Surfynol 465 vagy S465) nemionos gemini tenzidet választotta és biztosította számomra a MOL Nyrt. EOR szempontok szerinti vizsgálatra. A molekula szerkezete a 26. ábrán látható.



26. ábra: A  $\alpha,\alpha'$ -[2,4,7,9-tetrametil-5-decil-4,7-diil]bisz[ $\omega$ -hidroxil-poli(oxietilén)] (Surfynol 465 vagy S465) molekula szerkezete,  $m+n=11.4$ .

A S465 nemionos gemini tenzid molekuláris szerkezetét és vizes oldatainak fizikai-kémiai tulajdonságait már vizsgálták  $^1\text{H}$ -NMR spektroszkópiával [133],  $^{13}\text{C}$ -NMR spektroszkópiával [134], felületi feszültség mérésekkel [135,136], kalorimetriával [137], ozmometriával [138], tömegspektrometriával [139-141], kisszögű neutron szórással és dinamikus fényszórásméréssel [142]. Ezen eredmények ismeretében a molekulatömeg eloszlás meghatározása után, megvizsgáltam, hogy a tenzid megfelel-e a MOL Nyrt. EOR követelményeinek.

#### 4.2.1. A Surfynol 465 tömegspektrumai

Irodalmi adatok szerint a polidiszperz S465 átlagos molekulatömege a 600-730 Da közötti intervallumba esik [133,139,140]. Meghatároztam ESI-MS módszerrel a kapott sarzs szám szerinti átlagos molekulatömegét ( $M_N$ ), a tömeg szerinti átlagos molekulatömegét ( $M_W$ ) és polidiszperzitás indexét (PD) az alábbi egyenletek segítségével [139,140,143]:

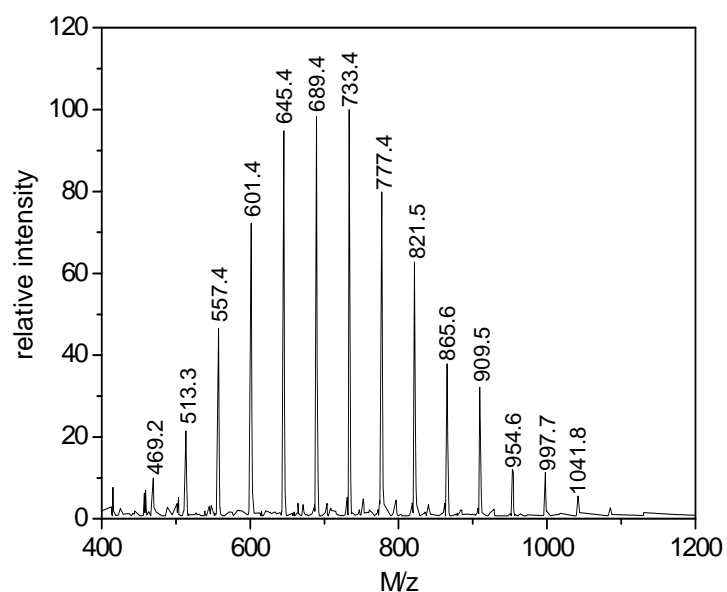
$$M_N = \sum_i M_i N_i / \sum_i N_i \quad (42)$$

$$M_W = \sum_i (M_i)^2 N_i / \sum_i M_i N_i \quad (43)$$

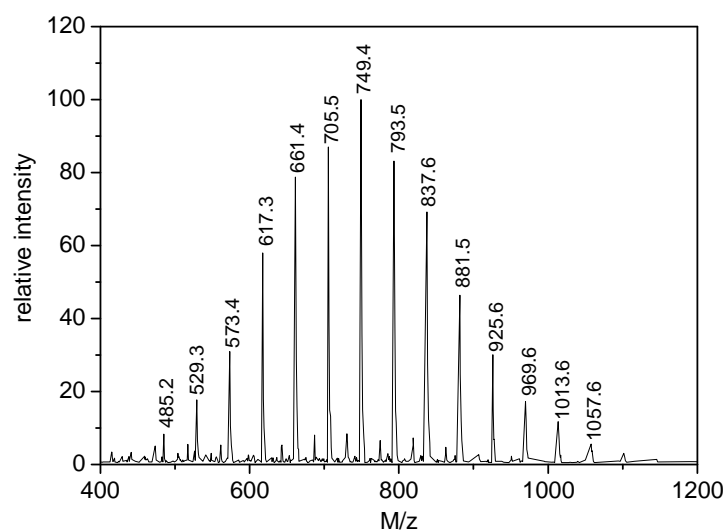
$$\text{PD} = M_W / M_N \quad (44)$$

A további, termodinamikai számításokhoz kulcsfontosságú tudni a molekula átlagos molekulatömegét, hisz az ipari alkalmazások során kedvezményezett g/L mértékegységet csak ekkor tudom átszámítani az alap kutatásban elterjedt mol/L egyégbé. Így határozhatom meg azután a micellaképződés termodinamikai potenciálfüggvényeit a szokásos kJ/mol egységben.

A  $\text{Na}^+$  és  $\text{K}^+$  ionokkal kationizált oligomerek relatív intenzitásai ( $N_i$ /beütésszám) láthatók az egyedi iontömegek ( $M_i$ /Da) függvényében a 27-28. ábrán.



27. ábra: A Surfnol 465 tömegspektrumai 0.1%NaCl oldatban.



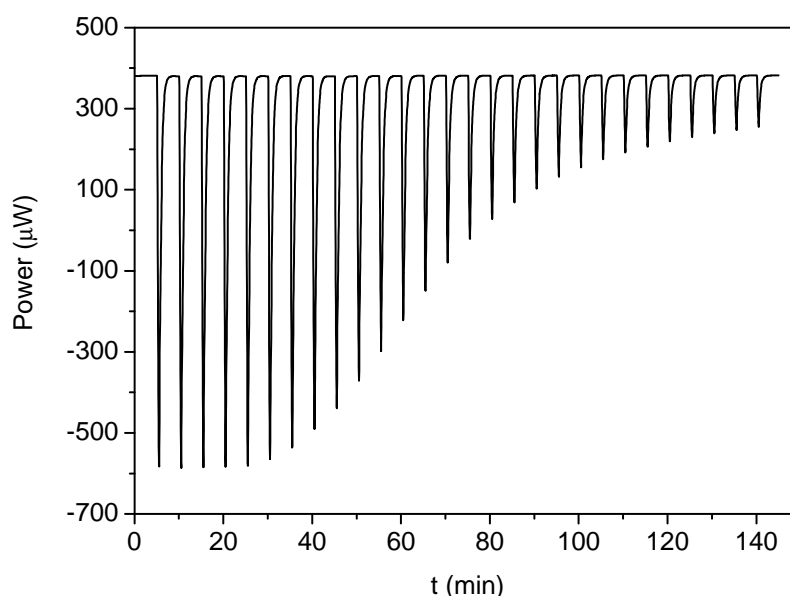
28. ábra: A Surfnol 465 tömegspektrumai 0.1%KCl oldatban.

Mivel a S465 nemionos tenzid, így nem tudtam tömegspektrométerrel sem pozitív sem negatív polarizáció mellett molekulaionokat létrehozni. 0.1% NaCl illetve KCl-ot tartalmazó tenzidoldattal végeztem a méréseket. Az alkálifém ionok a tenzid oligomerekhez kötődve +1 töltést generáltak. Miden egyes  $M_i$  érték a fő alkotóból - a Surfnol 104 diolból, az  $i$ . specieszben lévő EO szegmensek össztömegéből és a fém kation ( $\text{Na}^+$  illetve  $\text{K}^+$ ) tömegéből áll. A szomszédos csúcsok közötti különbség 44 Da, ami pontosan egy EO egység tömegével egyenlő. Az (42)-(44) egyenletek segítségével számított értékek:  $\text{Na}^+$  kationizáció esetén

$M_N=698$  és  $PD=1.03$ ,  $K^+$  kationizáció esetén pedig  $M_N=702$  és  $PD=1.03$ , melyek egymással és a megfelelő irodalmi adatokkal [139,140] is jó egyezést mutatnak. A termodinamikai potenciálfüggvények számításához  $M_N=702$  értéket használtam. A választott molekulatömegeből adódik, hogy a S465 átlagosan  $11.4 = (702 - 202) / 44$  EO egységből áll.

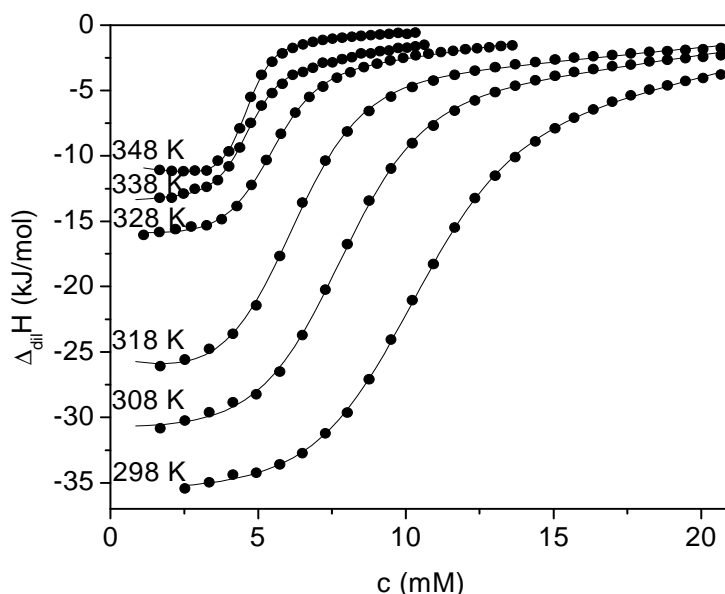
#### 4.2.2. A Surfynol 465 micellaképződése desztillált vízben

Irodalmi adatok szerint 298K-en a S465 cmc értéke desztillált vízben  $\sim 12$  mM [133,134,137,138] illetve a micellaképződés entalpiája 24 kJ/mol [137]. A titrációs mikrokalorimetriás mérések során desztillált vizet titráltam 12.1 mM koncentrációjú tenzidoldattal, a DMEB méréseivel egyező körülmények és beállítások mellett. A S465 egy entalpogramját a 29. ábra mutatja.



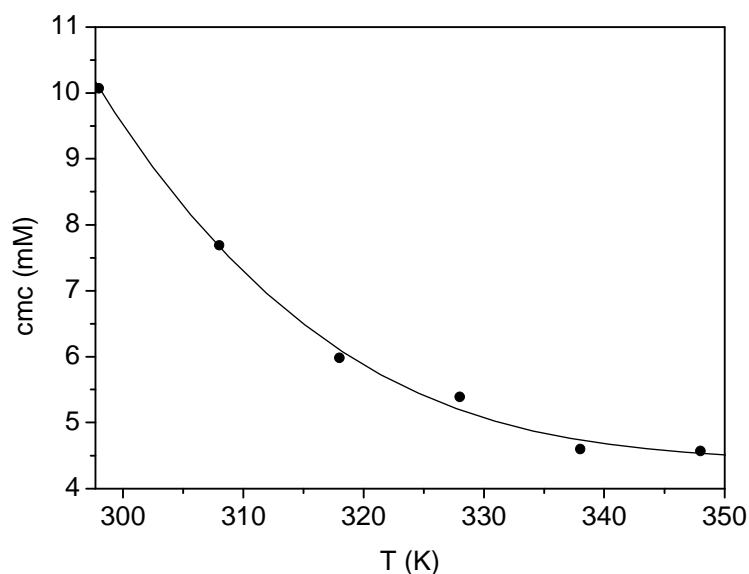
29. ábra: A Surfynol 465 entalpogramja desztillált vízben, 298 K hőmérsékleten.

Minden egyes csúcs egy titrálási lépést jelent, melyekhez tartozó (differenciális) entalpiaváltozásokat a csúcs alatti területek integrálásával határoztam meg. A S465 tenzidoldat desztillált vízben mért differenciális hígulási entalpiái 298-348 K hőmérséklet tartományban a 30. ábrán láthatók.



30. ábra: A Surfyol 465 differenciális hígulási entalpiái desztillált vízben, különböző hőmérsékleteken.

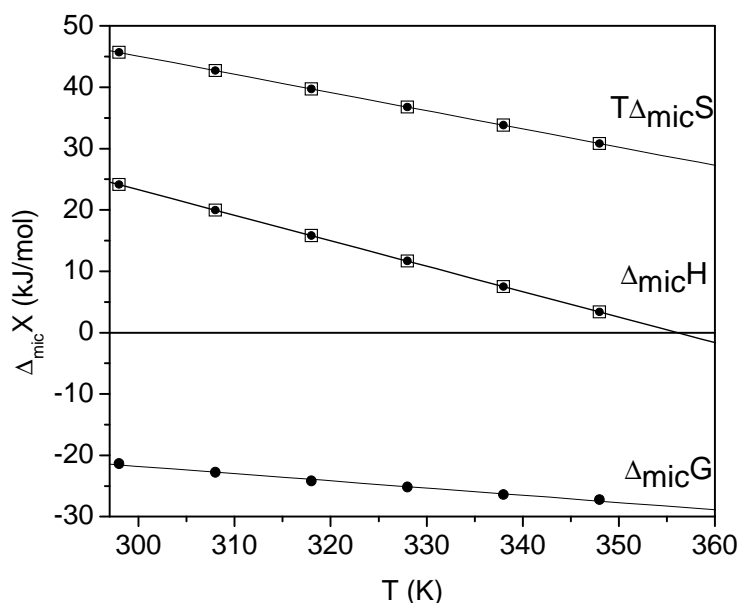
A titrálási görbék értékelését egyrészt függvényillesztéssel (14), másrészt az általam kidolgozott módszerrel végeztem (ld. Függelék). A kétféle módszer szükségességét indokolja, hogy a nemionos tenzidek cmc-je a hőmérséklet emelkedésével várhatóan csökken, ezért ugyanazon tenzidoldattal történő titrálás során kis tenzidkoncentrációnál, magasabb hőmérsékleteken kevés a titrálási lépés (például 318 K). Az S-görbék kezdeti szakaszára így kevés mérési adatot kapok. Kevés pont esetén a függvényillesztéskor kapott paraméter ( $a_3$  14 egyenletben) vagy pontatlan értéket adhat, vagy a cmc nem rendelhető az inflexiós ponthoz. Ebben az esetben az egyenlő területek módszerével kapható helyes eredmény. A micellaképződés entalpiaváltozásának meghatározása viszont még nagyobb bizonytalanságot mutat. A  $\Delta_{mic}H$  az S-görbék kezdeti és végső, lineáris szakaszaira illesztett egyenesek távolsága (az S-görbék fesztávolsága) a cmc pontjában. Ha a (14) számú függvény megfelelően illeszthető a kísérleti pontokra, akkor a  $\Delta_{mic}H$  is megkapható paraméterként. Ellenkező esetben az egyenlő területek módszerével kapott cmc pontjában kell meghatározni a fesztávolságot. Optimális esetben az inflexiós pont és az egyenlő területek módszerével kapott „cmc-pont” egybeesik, ami lehetőséget ad a kétféle értékelés összehasonlítására. Az új kiértékelési módszer elméleti és gyakorlati kidolgozását a Függelékben írtam le. A S465 cmc értékei a 31. ábrán láthatók.



31. ábra: A Surfynol 465 desztillált vizes oldatának cmc értékei a hőmérséklet függvényében.

A kétféle módszerrel kiértékelt mérések eredményei igen jól egyeznek, ezért csak egy adatot tüntettem fel az ábrán. Az irodalmi adatoktól (~12 mM) eltérően az általam vizsgált S465 sarzs cmc értéke 298 K hőmérsékleten 10.5 mM-nak adódott. A 298-348 K tartományban a hőmérséklet emelkedésével a cmc 10.5 mM értékről 4.8 mM értékig csökken, ami az EO-tartalmú nemionos tenzidek jellemzője, mint például a Triton X-100 [144], vagy a tetraetilén-glikol-monooktil-éter  $C_8E_4$  [145].

A kalorimetriásan meghatározott  $\Delta_{mic}H$  entalpiaadatokból a (9) egyenlet alapján számoltam a  $T\Delta_{mic}S$  entrópiatagot és az (5) alapján a cmc-kból a  $\Delta_{mic}G$ -t. E termodinamikai potenciálfüggvények hőmérsékletfüggését mutatja a 32. ábra:



32. ábra: A Surfyol 465 termodinamikai potenciálfüggvényei a hőmérséklet függvényében: kalorimetriás mérési adatok (•), van't Hoff entalpia (□).

A micellaképződés 298-348 K tartományban endoterm, a folyamat entrópiakontrollált és a  $\Delta_{mic}H$  lineárisan csökken a hőmérséklet emelkedésével, ezért megbízhatóan extrapolálhattam magasabb hőmérsékletekre. Az entalpia-entrópia kompenzáció miatt csak kismértékű csökkenés tapasztalható a szabadentalpia hőmérsékletfüggésében. A S465 micellaképződése 357 K hőmérsékleten válik atermikussá. A 32. ábrán jó látszik, hogy a van't Hoff entalpiaértékek ( $\Delta_{mic}H_{vH}$ ) igen jó egyezést mutatnak a kalorimetriásan mért  $\Delta_{mic}H$  értékekkel. A van't Hoff egyenlet szerint a cmc-nek minimuma van azon a hőmérsékleten, ahol a micellaképződés atermikussá válik, ezért elmondható, hogy a cmc-T függvény 357 K hőmérsékleten minimumot ér el, ami összhangban áll a 31. ábra menetével.

Az eredmények jóságának mutatója, hogy a mért és a számolt entalpiaváltozás között nincs szignifikáns különbség [146].

A fenti eredmények azt bizonyítják, hogy méréseim kivitelezése pontos és hibamentes volt, valamint a kiértékelési módszerek (illesztés szigmoidális függvénnyel, valamint az általam kidolgozott értékelő módszer) megfelelők és jól alkalmazhatók, feltehetően nem csak a S465 esetében, de más tenzidek micellaképződésének vizsgálata során is. A két értékelési módszerrel kapott cmc értékek mellett a mért és a számolt entalpiaváltozás értékei is jó egyezést mutatnak. A cmc-k efféle egyezésével az általam kidolgozott értékelési módszert, az entalpiaváltozások egyezésével pedig magamat ellenőrizhettem, mert az irodalomban nem



találtam olyan, a nemionos gemini tenzidek micellaképződésére vonatkozó kalorimetriás adatot, mellyel a saját mérési eredményeimet összehasonlíthattam volna.

A S465 hőkapacitása  $\Delta_{\text{mic}}C_p = -408 \text{ J/molK}$ , ami jól összemérhető a Triton X-100 és a  $\text{C}_8\text{E}_4$  [144,145] hőkapacitásával, bár a S465-ra vonatkozó  $\Delta_{\text{mic}}H$  adatok, azonos hőmérsékleten, kissé pozitívabb értékek, mint a Triton X-100 és a  $\text{C}_8\text{E}_4$  esetében.

#### 4.2.3. Alkoholok hatása a Surfyol 465 micellaképződésére

A MOL Nyrt. EOR követelményei alapján a S465 cmc-je (298 K-en 10.5 mM) túlságosan magas gazdaságos ipari alkalmazhatóság szempontjából. A tenzidoldatok cmc-je különböző adalékokkal módosítható, ezért a megfelelő irodalom feldolgozásával megpróbáltam olyan megoldást találni, mellyel drasztikusan lecsökkenthetem a 10.5 mM értéket.

Vizes oldatban az ionos tenzidek cmc-je további elektrolit (só) hozzáadásának hatására csökken. Ennek magyarázata, hogy a hozzáadott elektrolit a tenzidion ill. a micellaionok disszociációját visszaszorítja (töltésárnyékoló hatás), ill. a töltött részecske elektromos kettősrétegét beszűkíti és a fejcsoportok között a taszító erők csökkennek [103,48]. Nemionos tenzidek esetében a sók hatása nem drasztikus, bár a cmc-t kismértékben csökkentik [147,148]. Elektrolit jelenlétében csökken az egyedi tenzidmolekulák hidratáltsága, azaz növekszik hidrofóbításuk és így micellaképződési hajlamuk.

Az irodalomban sokan leírták, hogy az ionos és nemionos tenzidek cmc-je nagymértékben függ a hozzáadott adalékok (például szervesetlen sók, alkoholok, karbamid) minőségétől és mennyiségétől [44,149,151]. A micellaképződés termodinamikai paramétereinek (entalpia- és entrópiaváltozás) meghatározására vízzoldható adalékok, például alkoholok jelenlétében, viszont kevés hivatkozást találtam [152-155]. Magas hőmérsékleteken, de még szobahőmérsékleten is kevés információ van arról, hogy vízzoldható adalékok jelenlétében illetve azok növekvő mennyiségével hogyan változik a micellaképződés entalpiája és entrópiája. Ionos tenzid és alkohol tartalmú vegyes micellák esetén vizsgálták az alkoholok hatását a vegyes micellák Gibbs szabadenergiaváltozására, valamint az alkoholoknak (kotenizideknek) a vizes fázis és a micella belseje közötti transzfer Gibbs szabadenergia változására [156-158]. Nemionos tenzidekre, főként pedig nemionos gemini tenzidekre még kevesebb információt találtam [159-161]. Ezért megterveztem és elvégeztem a S465 tenzidet és különféle alkoholokat tartalmazó rendszerek micellaképződésének szisztematikus vizsgálatát: tanulmányoztam különböző alkoholok hatását a tenzid

micellaképződésére az adalékok minőségének és mennyiségének függvényében, valamint a hőmérséklet függvényében is.

#### **4.2.3.1. 40 mM n-propanol, n-butanol, n-pentanol, n-hexanol hatása hatása a Surfynol 465 micellaképződésére**

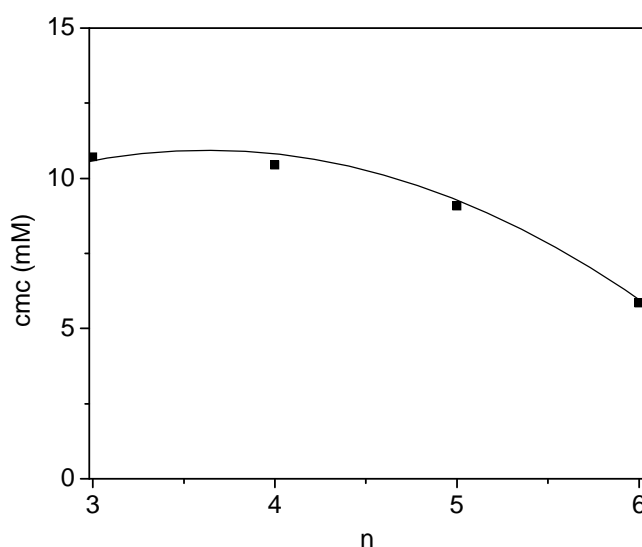
A tenzid-alkohol rendszerek tulajdonságai nagymértékben függenek az alkoholok szénatomszámától [162,163]. Az n-oktanol gyakorlatilag vízzoldhatatlan, ezért az ennél nagyobb szénatomszámú alkoholokat tartalmazó micellák másképp viselkednek, mint egy ugyanazon tenzidet, de rövidebb alkiláncú alkoholt tartalmazó micelláris rendszer, amikor is az alkohol molekulák megoszlának a micellák és a tömbfázis között (például n-butanol) [164]. A rövid szénláncú alkoholok, karbamid és guanidin sók hatására a cmc emelkedik [155]. Alkoholok hatását az ionos tenzidek micellaképződésére alaposan megvizsgálták [162,165], nemionos tenzidek micellaképződésére viszont alig [159-161]. Rao és munkatársai szerint ionos tenzidek esetén a C<sub>4</sub>-C<sub>7</sub> alkoholok cmc csökkentő hatásának oka egyrészt, hogy a micellák felületi rétegében lévő, valamint a micellákba szolubilizált alkohol molekulák növelik az ionos tenzidek fejcsoportjai közötti távolságot, így csökkentve a micellák felületi töltéssűrűségét. Másrészt a tenzid és az alkohol molekulák szénláncainak keveredése entrópia növekedést eredményez. Amikor alkohol molekulák épülnek be a micellák külső rétegébe, a micellák dielektromos állandója csökken, ekkor a disszociációfok illetve a töltéssűrűség is csökken. A dielektromos állandó csökkenésével azonban a szomszédos fejcsoportok közötti taszítás növekszik. A szerzők szerint a két effektus kompenzálja egymást. Nemionos tenzidek esetén, elektrosztatikus kölcsönhatások hiánya miatt, az alkoholok cmc csökkentő hatása sokkal kisebb, mint ionos tenzideknél. Nishikido és munkatársai mikrokalorimetriás mérésekkel tanulmányozták metanol, etanol, n-propanol, n-butanol és n-pentanol hatását különböző hosszúságú etilén-oxid láncokat tartalmazó poli-oxietilén-lauril-éterek micellaképződésére [155]. Azt találták, hogy míg a metanol és az etanol növeli, az n-propanol kis koncentrációban (~0.7 mol/L-ig) csökkenti, nagyobb koncentrációban növeli a cmc-t. Ennek magyarázata egyrészt, hogy az alkoholok csökkentik az etilén-oxid láncok hidratációját, másrészt hatással vannak a víz szerkezetére is. Ray és Nemethy szerint [160] az etilén-oxid csoportok növelik a körülöttük lévő víz szerkezeti rendezettségét (hidrogénhíd kötések sűrűségét), ami kismértékű cmc csökkenést okoz. A rövid szénláncú alkoholok cmc növelő hatása e két effektus eredője, melyek közül az előbbi a domináns. A metanol és az etanol cmc-növelő hatása tehát ezen alkohol-víz elegyek növekvő szolvatációs erejének tulajdonítható. A micella külső rétegében való szolubilizációjuk elhanyagolható: kalorimetriás

méréseikkel Nishikido és munkatársai azt bizonyították, hogy e rövid szénláncú alkohol-víz elegyekben a micellák egykomponensűek, az alkoholok nem épülnek be a micellákba. Hosszabb szénláncú alkoholok (n-propanol, n-butanol, n-pentanol, n-hexanol illetve n-heptanol) kis koncentrációknál viszont beépülnek a micellák héjszerkezetébe és vegyes micellát képeznek [166], így csökkentik a cmc-t. Nagyobb n-propanol koncentrációknál még a cmc növelő hatás túlkompenzálja a csökkentő hatást, hosszabb szénláncú alkoholok esetén viszont ilyen kompenzációs hatást nem tapasztalunk. A cmc lineárisan csökken az alkoholok koncentrációjának növekedésével, ahogy az az ionos tenzideknél is tapasztalható. A C<sub>4</sub>-C<sub>7</sub> alkoholok „építik” az egyedi tenzidmolekulák körül kialakuló, a tömbfázishoz képest nagyobb hidrogénhíd kötés sűrűségű víz szerkezetét (structure-maker). Így energetikailag kedvezőbbé teszik, elősegítik a micellák képződését, ezért a cmc ezen adalékok hatására csökken.

Fentiekre való tekintettel S465-re választásom az n-propanol, n-butanol, n-pentanol és n-hexanol alkoholhomológokra esett, 40 mM koncentrációban.

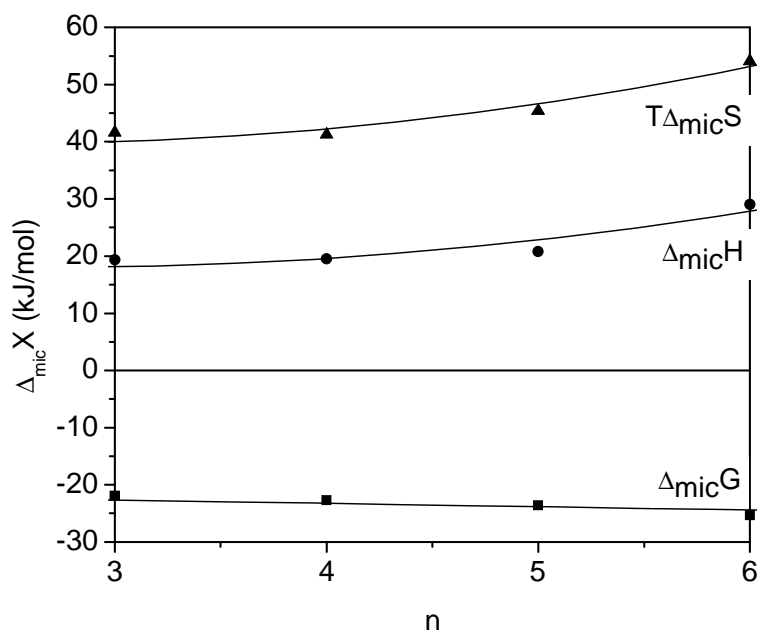
Ezek az alkoholok, másnéven kotenzidek, önmagukban is felületaktivitást mutatnak, irodalmi adatok szerint kisméretű, micellának nem nevezhető aggregátumokat is képezhetnek vízben, vízdoldhatóságuk ellenére [163,167,168], mely aggregátumok élettartama azonban igen rövid [169,170]. Abból a célból, hogy csakis a micellák hígulásából adódó entalpiaváltozást detektáljam, oldószernek az adott koncentrációjú alkoholt tartalmazó vizes oldatot tekintettem és ezt titráltam az alkoholt ugyanakkora koncentrációban tartalmazó tömény tenzidoldattal.

A S465 cmc értékei az adalékként használt alkoholok szénatomszámának függvényében láthatók a 33. ábrán, 298 K-en.



33. ábra: A Surfynol 465 cmc értékei az adalékként hozzáadott alkoholok szénatomszámának függvényében 298 K hőmérsékleten.

40 mM koncentrációban az n-propanol, n-butanol nem változtatta meg a cmc-t. A n-pentanol kismértékben - 9.65 mM -, a n-hexanol nagyobb mértékben - 5.85 mM - csökkentette. Ez azzal magyarázható, hogy a n-pentanol és a n-hexanol beépülnek a S465 micellák héjszerkezetébe és csökkentik a cmc-t. A szénlánc növekedésével növekszik felületaktivitásuk. A micellaképződés termodinamikai potenciálfüggvényei a hozzáadott kotenzidek szénatomszámának függvényében a 34. ábrán láthatók.

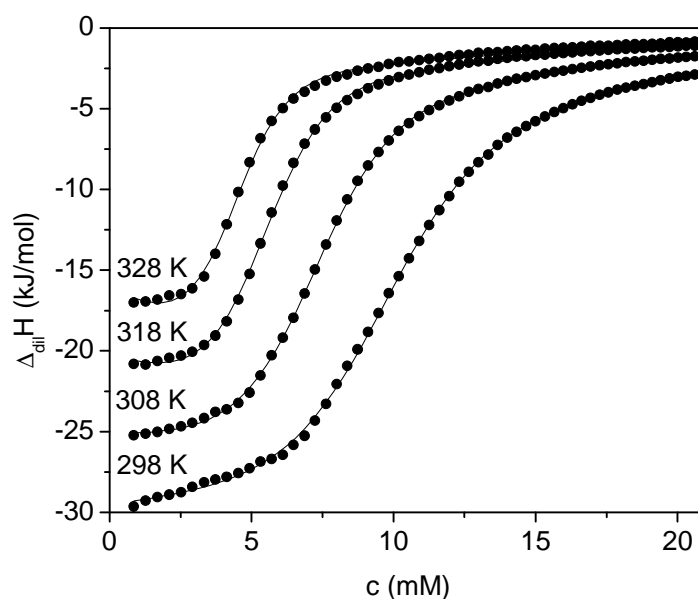


34. ábra: A Surfynol 465 termodinamikai potenciálfüggvényei az adalékként hozzáadott alkoholok szénatomszámának függvényében 298 K-en.

A micellaképződés entalpiaváltozásai pozitív tartományba esnek, a folyamat minden esetben endoterm. Bár az endotermitás mértéke az adalékként használt alkoholok szénatomszámának növekedésével kismértékben növekszik, ezt az entrópia növekedése túlkompenzálja és ezért a Gibbs szabadenergiaváltozásban csökkenést figyelhetünk meg.

#### 4.2.3.2. Surfynol 465 micellaképződésének hőmérsékletfüggése 40 mM n-pentanol jelenlétében

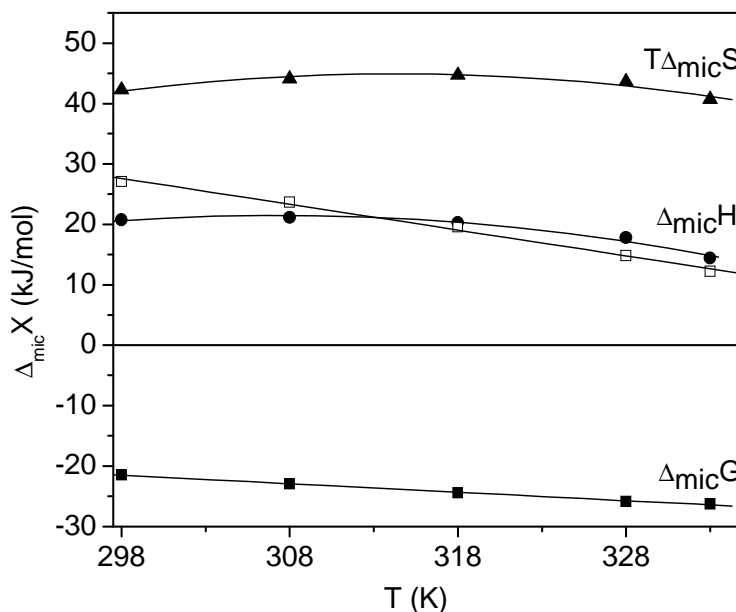
A n-pentanol 40 mM koncentrációban csak kis mértékben csökkentette a S465 cmc-jét, ezért megvizsgáltam a hőmérséklet növelésének hatását is. Figyelembe véve a n-pentanol oldhatóságát, az oldhatóság változását a hőmérséklet emelkedésével [171], valamint az alkohol dehidratáló hatása miatt esetlegesen fellépő zavarodási pont csökkenést, méréseimet 298-328 K között végeztem. A differenciális hígulási entalpiák a 35. ábrán láthatók.



35. ábra: A Surfynol 465 differenciális hígulási entalpiái 40 mM n-pentanol jelenlétében különböző hőmérsékleteken.

A cmc megváltoztatásához használt adalékok jelenlétében kalorimetriásan meghatározott cmc-T függvényeket a jobb összehasonlíthatóság céljából együtt ábrázoltam a 38. ábrán (ld. később). n-Pentanolra megállapítható, hogy 40 mM koncentráció mellett a hőmérséklet emelkedésével a S465 cmc-je a 298-328 K hőmérséklet tartományban 9.65 mM értékről 4.28 mM-ra csökken.

A kalorimetriásan meghatározott  $\Delta_{\text{mic}} H$  entalpiaadatokról a számolt  $T\Delta_{\text{mic}} S$  és  $\Delta G$  potenciálfüggvények, valamint a cmc hőmérsékletfüggéséből számolt  $\Delta_{\text{mic}} H_{\text{vH}}$  hőmérsékletfüggését (utóbbit üres négyet szimbólum reprezentálja) a 36. ábra:

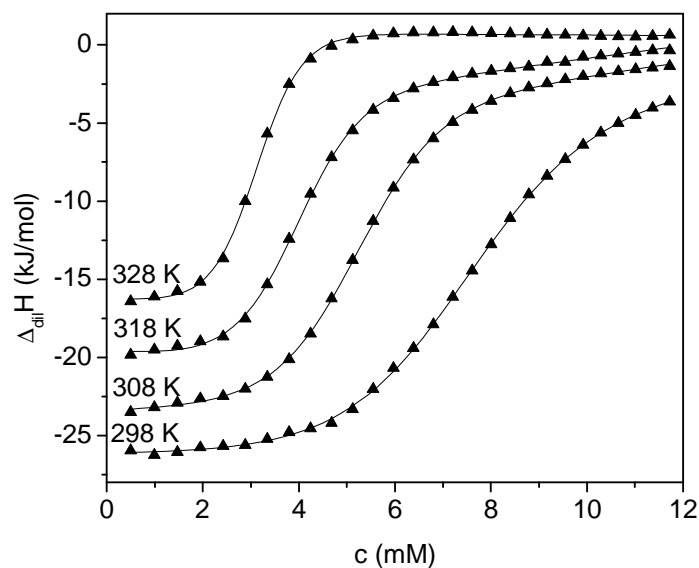


36. ábra: A Surfnol 465 tenzid 40 mM n-pentanolt tartalmazó oldatának termodinamikai potenciálfüggvényei a hőmérséklet függvényében.

A micellaképződés 298-328 K tartományban a nemionos tenzidekre jellemzően endoterm folyamat. A  $\Delta_{mic}H$  kismértékben, a  $\Delta_{mic}H_{vH}$  erőteljesebben csökken a hőmérséklet emelkedésével. A  $\Delta G$  negatív, mivel a micellaképződés spontán folyamat, az entrópiatag pozitív, így a folyamat tisztán entrópiakontrollált. A 36. ábrán jól látszik, hogy a van't Hoff entalpiaértékek ( $\Delta_{mic}H_{vH}$ ) kismértékű eltérést mutatnak a kalorimetriásan mért  $\Delta_{mic}H$  cal értékekkel. Az ideális viselkedéstől való eltérés oka, hogy a n-pentanol beépül a tenzidmolekulákat körülvevő jéghegy struktúrába, ezzel kismértékben elősegíti az egyedi tenzidmolekulák energetikailag kedvezőbb micellákba rendeződését. Extrapoláció alapján a micellaképződés kb. 363 K hőmérsékleten válna atermikussá.

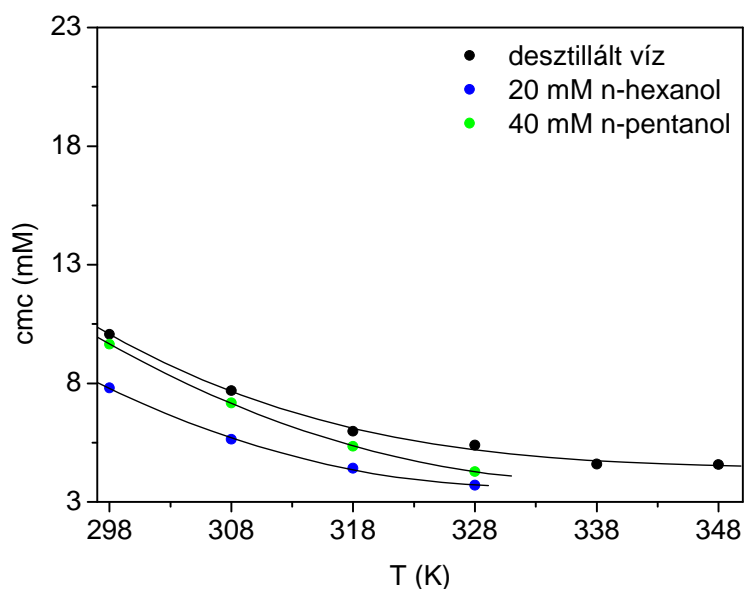
#### 4.2.3.3. Surfnol 465 micellaképződésének hőmérsékletfüggése 20 mM n-hexanol jelenlétében

A n-hexanol 40 mM koncentrációban jelentősen csökkentette a S465 cmc-jét, ezért megvizsgáltam a hőmérséklet növelésének hatását. Figyelembe véve a n-hexanol oldhatóságát, az oldhatóság változását a hőmérséklet emelkedésével [172], valamint az alkohol dehidratáló hatása miatt esetlegesen fellépő zavarodási pont csökkenést, méréseimet csak 20 mM n-hexanol koncentrációnál láttam biztonságosan elvégezni a 298-328 K hőmérséklet tartományban. A differenciális hígulási entalpiák a 37. ábrán láthatók.



37. ábra: A Surfnol 465 differenciális hígulási entalpiái 20 mM n-hexanol jelenlétében különböző hőmérsékleteken.

A kalorimetriásan meghatározott cmc értékek a hőmérséklet függvényében a 38. ábrán láthatók.

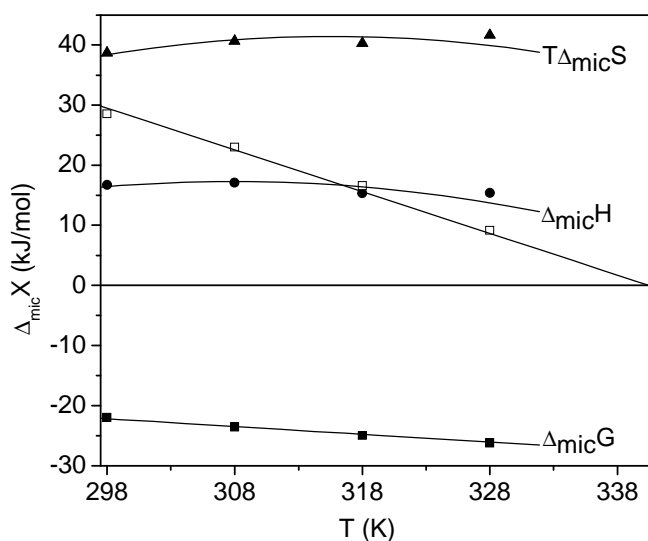


38. ábra: A Surfnol 465 tenzid adalékmentes (●), 40 mM n-pentanolt (●) és 20 mM n-hexanolt (●) tartalmazó oldatának cmc értékei a hőmérséklet függvényében.

Megállapítható, hogy 20 mM n-hexanol koncentráció mellett a hőmérséklet emelkedésével a S465 cmc-je a 298-328 K hőmérséklet tartományban 7.81 mM értékről 3.7 mM-ra csökken. Az adalékmentes illetve a kotenizidet tartalmazó tenzidoldatok kalorimetriás

titrálása során kapott eredmények egyforma tendenciát mutatnak. Mind a n-pentanol mind a n-hexanol csökkenti a S465 cmc-jét a 298-328 K hőmérséklettartományban. Ennek magyarázata, hogy az alkoholok beépülnek a micellákba, mely energetikailag kedvezőbb állapot számukra, és létrehoznak egy vegyes micellát [166]. Amfipatikus szerkezetük miatt a tenzidmolekulákéhoz hasonló orientációban vesznek részt a micellaképződésben. Úgy épülnek be a micellába, hogy poláris hidroxilcsoportjuk a víz felé irányul, szénhidrogén láncuk pedig a micella belseje felé mutat. A folyamat hajtóereje a hidrofób effektus ill. az alkilláncok közötti diszperziós kölcsönhatás (van der Waals vonzás). A 20 mM n-hexanol alkalmazása erőteljesebb cmc-t csökkentő hatást eredményezett, mint az a kétszer akkora koncentrációban jelen lévő n-pentanol esetében tapasztalható.

A kalorimetriásan meghatározott  $\Delta_{\text{mic}}H$  entalpiaadatokból számolt  $T\Delta_{\text{mic}}S$  és  $\Delta_{\text{mic}}G$  potenciálfüggvények, valamint a cmc hőmérsékletfüggéséből számolt  $\Delta_{\text{mic}}H_{\text{vH}}$  ( $\square$  szibólum) hőmérsékletfüggését mutatja a 39. ábra. A függvények menete a n-pentanolt tartalmazó tenzidoldathoz hasonló.



39. ábra: A Surfnol 465 tenzid 20 mM n-hexanolt tartalmazó oldatának termodinamikai potenciálfüggvényei a hőmérséklet függvényében.

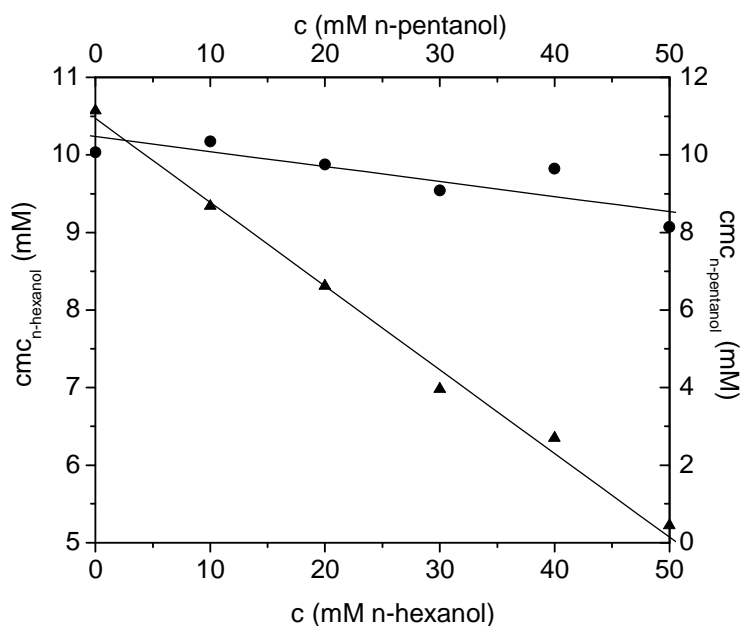
A micellaképződés 298-328 K tartományban endoterm, a folyamat entrópiakontrollált és a  $\Delta_{\text{mic}}H$  kismértékben csökken a hőmérséklet emelkedésével. Extrapoláció alapján a micellaképződés 340 K hőmérsékleten válna atermikussá. A 39. ábrán jól látszik, hogy a van't Hoff entalpiaértékek ( $\Delta_{\text{mic}}H_{\text{vH}}$ ) jelentősen eltérnek a kalorimetriásan mért  $\Delta_{\text{mic}}H$  értékektől. Ez az eltérés n-hexanol esetében számottevően nagyobb, mint n-pentanol esetében. Ez azzal magyarázható, hogy a hexanol molekulák beépülése a tenzidmicellákba sokkal nagyobb



mértékű, mint a pentanol molekuláké, erőteljesebb hatása van a tenzid önrendeződésére. Valóban, a van't Hoff entalpiaadatok kevésbé megbízhatóak kevert micellákra, mint a csak egyféle tenzidet tartalmazó oldatok [172]. Ez a megállapítás egyúttal azt is jelenti, hogy kevert rendszerekre a közvetlen kalorimetriás adatok sokkal megbízhatóbbak, mint a cmc hőmérsékletfüggéséből számított indirekt értékek. Ezt a karbamidra, mint adalékanyagra vonatkozó mérési eredményeim is alátámasztják (ld. később, 4.2.4. fejezet).

#### 4.2.3.4. n-pentanol és n-hexanol koncentrációjának hatása a Surfynol 465 micellaképződésére

Tanulmányoztam a választott alkoholok koncentrációjának hatását a S465 micellaképződésére, 298 K-en. Meghatároztam a cmc értékeket 10, 20, 30, 40, 50 mM n-pentanol és n-hexanol koncentrációknál, amit a 40. ábra mutat.

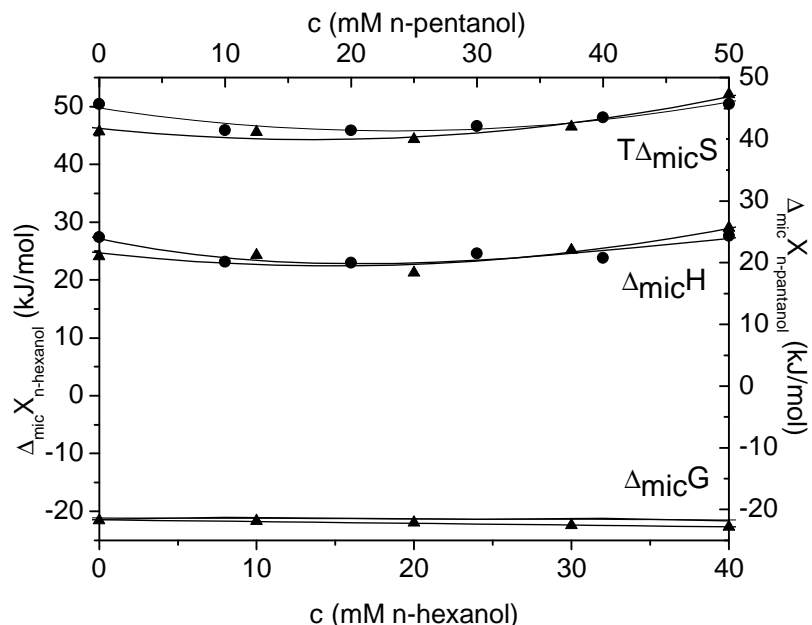


40. ábra: A Surfynol 465 tenzid cmc értékei a hozzáadott n-pentanol (●) és n-hexanol (▲) koncentrációjának függvényében, 298 K-en.

A 10-50 mM koncentrációtartományban a n-pentanol cmc-je 10.35 mM-ról 8.14 mM-ra csökken, a n-hexanol cmc értékei pedig nagyobb mértékben, 8.84 mM-ról 4.72 mM-ra csökken. A hozzáadott kotenzidek koncentrációjának növelésével tehát a S465 nemionos gemini tenzid cmc-je számottevően csökkenthető, de a kotenzidek oldhatóságának hőmérsékletfüggését is figyelembe véve az alkoholok, mint cmc-t csökkentő adalékok csak egy bizonyos koncentrációig alkalmazhatók. A n-hexanol oldhatósága vízben, irodalmi adatok szerint [171] 298 K-en 58 mM, a n-pentanol oldhatósága 250 mM, és ezek az értékek a

hőmérséklet emelkedésével csökkennek. Felhasználhatósági szempontból problémát jelenthet még a gazdaságosság, hisz a n-pentanolt az általam tanulmányozottnál nagyobb koncentrációban alkalmazva sem biztos, hogy elérhető lenne a kívánt mértékű cmc csökkenés.

A micellaképződés termodinamikai paraméterei a hozzáadott kotenzidkoncentráció függvényében a 41. ábrán láthatók.



41. ábra: A Surfynol 465 termodinamikai potenciálfüggvényei a hozzáadott n-pentanol (●) és n-hexanol (▲) koncentrációjának függvényében. 298 K-en.

A S465 micellaképződése n-pentanol és n-hexanol jelenlétében, a nemionos tenzidekre jellemzően ugyancsak endoterm, az endotermitás mértéke a koncentrációval alig változik. A micellaképződést a hidrofóbb effektusra visszavezethető, jelentős entrópia produkció kíséri (a folyamat tisztán entrópia kontrollált). Az entalpia-entrópia kompenzáció következményeként a szabadentalpia változás kismértékű.

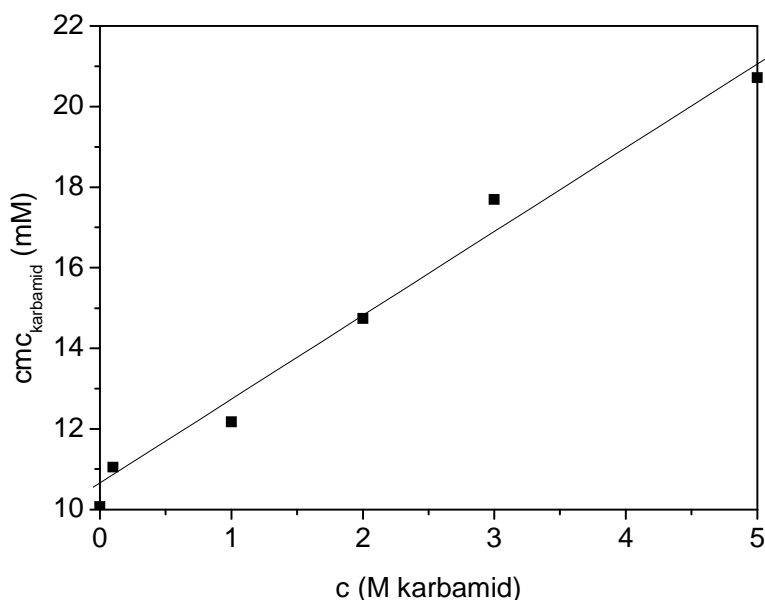
#### 4.2.4. Karbamid hatása a Surfynol 465 micellaképződésére

Eddigi eredményeim, az irodalmi adatoknak megfelelően azt mutatják, hogy az ún. vízszerkezet-építő (structure-maker) adalékok jelenlétében a S465 cmc-je csökken. Alap kutatás céljából igen érdekesnek tartom, de a gyakorlati alkalmazás szempontjából is fontos (pl. fehérjék és DNS denaturálása), hogyan viselkednek felületaktív anyagok, pl. az általam vizsgált S465 tenzid, a víz szerkezetét megbontó (a víz tömbfázisbeli átlagos hidrogénhidrkötés sűrűségét csökkentő, structure-breaker) adalék hatására. Tradicionális

szerkezetű ionos és nemionos tenzidek oldatához erős denaturálószer, például karbamidot vagy dioxánt [173,174], illetve gyenge denaturálószer, például etilén-glikolt [160] adva a cmc értéke nő. A karbamid módosítja a víz szerkezetét, melynek magyarázatára napjainkban kétféle elmélet vetélkedik egymással [175-177]. Az egyik elmélet szerint a karbamid megbontja a szénláncok körül lévő jéghegy hidrogén hidas szerkezetét (structure-breaker), s emiatt rontja a tenzid felületaktivitását [177-181]. Így a szabad tenzidmolekulák jelenléte nagyobb koncentrációig lesz kedvezményezett a micellákkal szemben, ezért a cmc növekedni fog. A másik elmélet szerint pedig a karbamid szerepe csupán annyi, hogy növeli az oldószer dielektromos állandóját, más szerepe nincs, nem épül be a micellákba [112]. Általánosan elfogadott tapasztalati tény, hogy a karbamid a micellaképződés során hidrofób kölcsönhatást törő szerepet játszik [177,182]. Ez a tenzidmicellák kialakulása ellen hat, a cmc emelkedni fog [155].

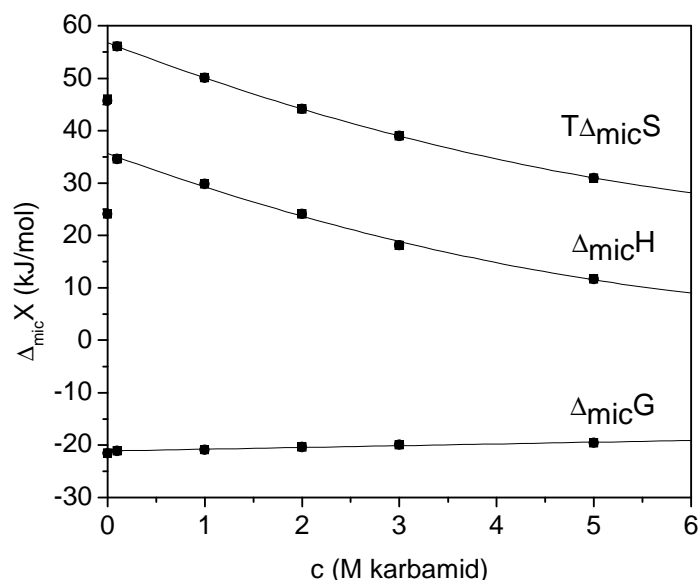
#### 4.2.4.1. Karbamid koncentrációjának hatása a Surfynol 465 micellaképződésére

Az irodalomban közölt kísérletekben a karbamidot igen változatos koncentrációban (0.05-8 M) alkalmazzák, ezért megvizsgáltam, hogy a S465 gemini tenzid micellaképződésére mely koncentrációban okozza a legnagyobb változást. Meghatároztam a cmc értékeket 0.1, 1, 2, 3 és 5 M koncentrációknál, amit a 42. ábra mutat.



42. ábra: A Surfynol 465 cmc értékei a karbamidkoncentráció függvényében 298 K-en.

Már kis mennyiségű, 0.1 M karbamid hatására is 11 mM fölé emelkedik a cmc. A karbamidkoncentráció növekedésével a cmc nagymértékben és csaknem lineárisan növekszik.

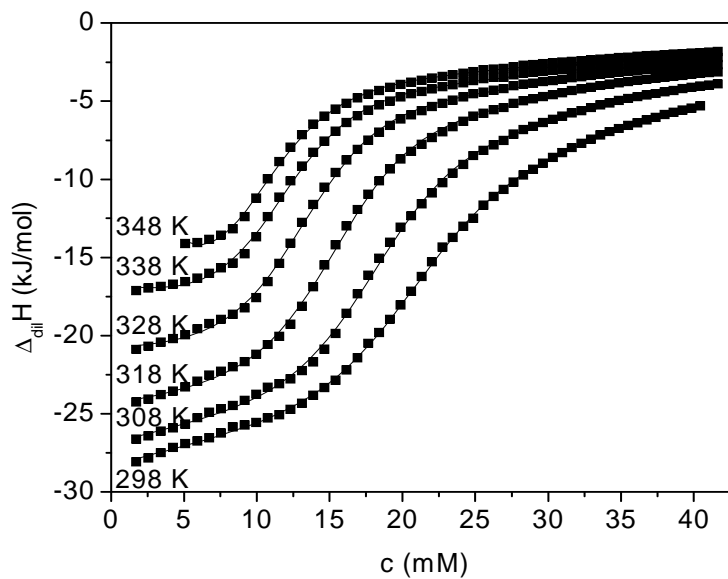


43. ábra: A Surfynol 465 potenciálfüggvényei a karbamidkoncentráció függvényében.

A S465 micellaképződését karbamid jelenlétében entrópiánövekedés kíséri, a pozitív entrópiatag értéke azonban a karbamid koncentrációjának növelésével (0.1–5 M) csökken (43. ábra). A folyamat endoterm, de az endotermitás mértéke a karbamidkoncentráció növekedésével csökken. Az entalpia-entrópia kompenzáció eredményeként a Gibbs szabadenergia változás kismértékű, csökkenő negatív tendenciát mutat.

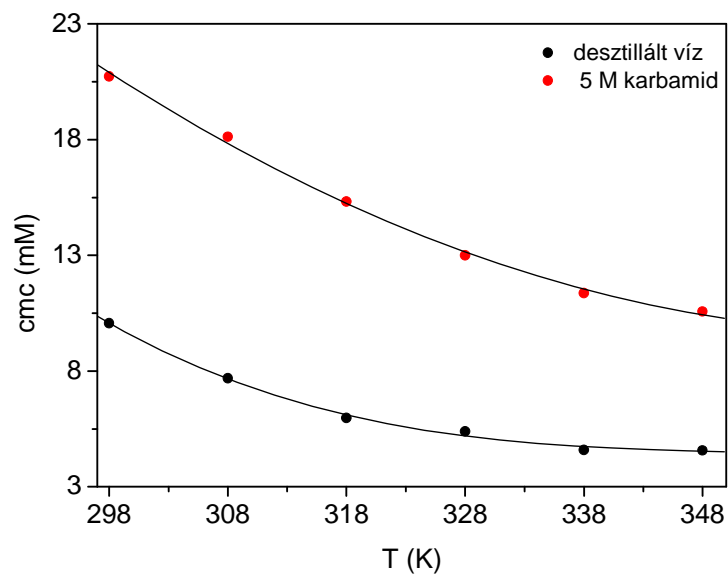
#### 4.2.4.2. A Surfynol 465 micellaképződésének hőmérsékletfüggése 5 M karbamid jelenlétében

Az előzőekben leírt eredményeim mutatják, hogy a karbamid 5 M koncentrációban változtatta meg legjobban a S465 cmc-jét, ezért megvizsgáltam, a hőmérséklet milyen hatással van micellaképződésre. A 298–348 K hőmérséklet tartományban meghatározott differenciális hígulási entalpiák az 44. ábrán láthatók.



44. ábra: A Surfnol 465 5 M karbamid jelenlétében mért differenciális hígulási entalpiái 298-348 K hőmérséklettartományban.

Az eredményként kapott cmc értékek a hőmérséklet függvényében a 45. ábrán láthatók.

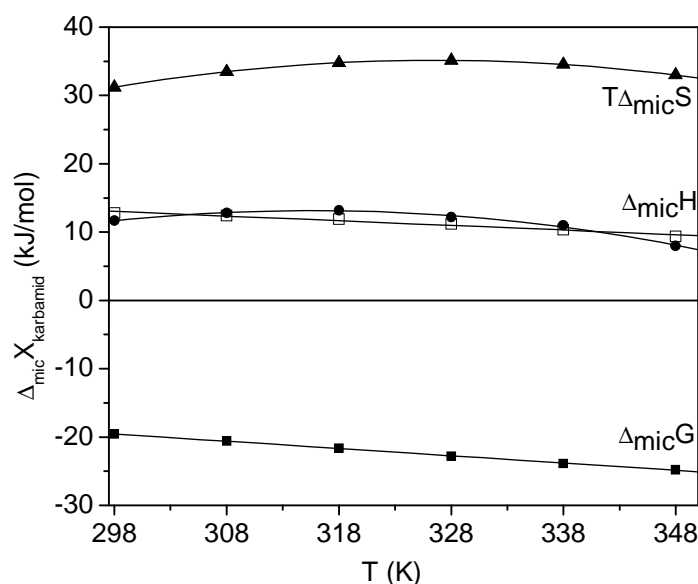


45. ábra: A Surfnol 465 desztillált vizes (●) és 5 M karbamidot tartalmazó (●) oldatának cmc értékei a hőmérséklet függvényében.

A jobb összehasonlítás érdekében az ábrán feltüntettem az adalékmentes mérésekből kapott eredményeimet is. 5 M karbamid hatására a S465 cmc-je 298 K hőmérsékleten 20.72 mM, több mint kétszerese az adalékot nem tartalmazó, desztillált vízben kapott cmc értéknek

és a hőmérséklet növelésével 20.72 mM-ról 10.57 mM-ra csökken, szemben a desztillált vízben mért 10.5-4.8 mM tartománnyal.

A kalorimetriásan meghatározott cmc és  $\Delta_{\text{mic}}H$  entalpiaadatokból származtatott mól  $T\Delta_{\text{mic}}S$  és  $\Delta G$  potenciálfüggvények, valamint a cmc hőmérsékletfüggéséből számolt  $\Delta_{\text{mic}}H_{\text{vH}}$  hőmérsékletfüggését mutatja a 46. ábra:



46. ábra: A Surfnol 465 termodinamikai potenciálfüggvényei 5 M karbamid jelenlétében a hőmérséklet függvényében.

A micellaképződés a 298-348 K tartományban endoterm, a folyamat entrópiakontrollált és a pozitív  $\Delta_{\text{mic}}H$  csak kismértékben csökken a hőmérséklet emelkedésével. A 46. ábrán látszik, hogy a van't Hoff entalpiaértékek nagyon jó egyezésben vannak a kalorimetriásan mért értékekkel, hasonlóan az adalékmentes, tiszta desztillált vízre vonatkozó  $\Delta_{\text{mic}}H - \Delta_{\text{mic}}H_{\text{vH}}$  adatpárokhhoz. n-pentanol esetében viszont az eltérés szignifikáns, és az eltérés n-hexanol jelenlétében tovább nő. Ebből arra következtetnek, hogy az adalékanyagok beépülésének mértéke egyre növeli a mért és a számított entalpiaértékek közötti deviációt. Mérési eredményeim a karbamid vonatkozásában tehát azt az elméletet támasztják alá, hogy a karbamid nem épül be a micellákba. Megtöri a víz hidrogénhidas szerkezetét, ezzel az egyedi tenzidmolekulák helyzetét teszi energetikailag kedvezőbbé, így csak nagyobb koncentrációban fognak micellákat képezni.

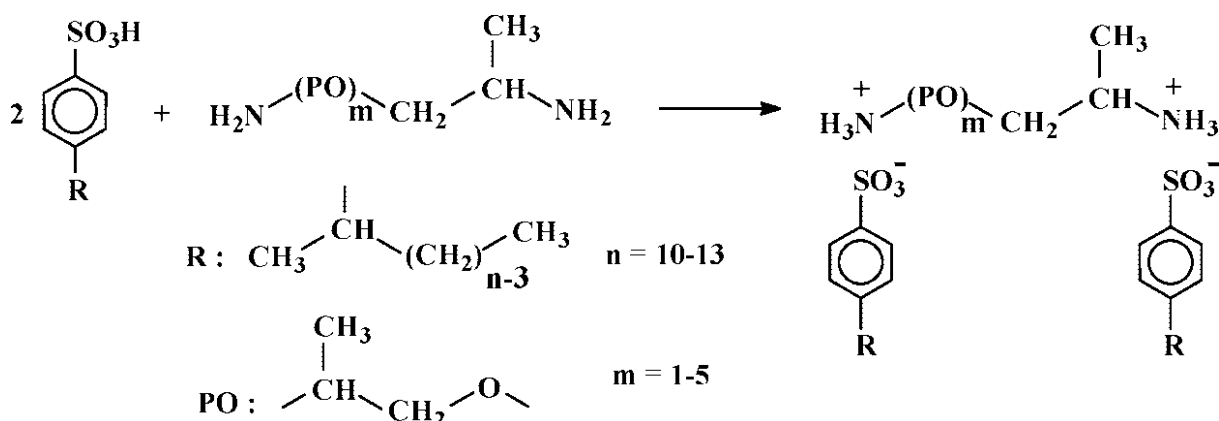
A Surfnol 465 tenzid cmc-je desztillált vízben 298 K hőmérsékleten 10.07 mM, ami EOR folyamatokban való alkalmazhatóság szempontjából magas érték. Megpróbáltam különböző adalékokkal cmc csökkenést elérni. Az alkoholok szénatomszámát tekintve a n-

hexanolnak volt a legnagyobb hatása; 40 mM koncentrációban a cmc a felére csökkent. További, de már kisebb mértékű csökkenést eredményezett 50 mM n-pentanol ill. n-hexanol hozzáadása is (4.28 illetve 4.72 mM). Figyelembevéve a kotenzidek oldhatóságának hőmérsékletfüggését, és azt, hogy a nemionos (gemini) tenzidoldatok zavarodási pontját a kotenzidek hozzáadása csökkenti, a 298 K-en elért cmc csökkenés a gyakorlati EOR alkalmazás szempontjából nem elégséges. A legígéretesebb eredményt 20 mM n-hexanol jelenlétében kaptam, 328 K hőmérsékleten. A nemionos tenzidekre vonatkozó irodalmi adatoknak megfelelően mind kotenzidekkel, mind a hőmérséklet emelésével el tudtam érni a cmc csökkenését. Az EOR folyamatokban való gazdaságos gyakorlati felhasználás szempontjából viszont még az elért legalacsonyabb cmc érték is túl magasnak bizonyult. A MOL Nyrt. által előírt feltételeknek ez a nemionos gemini tenzid tehát nem felelt meg, így további, szilárd/folyadék határfelületi adszorpciós vizsgálatokat sem végeztem. Alap kutatás szempontjából viszont az általam elvégzett szisztematikus vizsgálatok eredményei újszerűek, mert gemini tenzidekre vonatkozó, efféle vizsgálatokról a szakirodalomban még nem számoltak be.

### 4.3. A bisz(4-(2-dodecil)benzol-szulfonát)-Jeffamin só (DBSJ) anionos gemini tenzid mérési eredményei

A kereskedelmi forgalomban kapható tenzidek helyett, gazdaságossági szempontok miatt, a MOL Nyrt. megbízásából a Pannon Egyetem laboratóriumaiban az utóbbi öt évben több száz tenzidet és tenzidkeveréket szintetizáltak, nyersanyagként ipari folyamatok melléktermékeit felhasználva. Az általam bemutatásra kerülő tenzid minden nagyhatékonyságúnak talált keverék fő alkotója, emellett önmagában is igen jó eredményeket mutat az ipari felhasználás szempontjából.

A bisz(4-(2-dodecil)benzol-szulfonát)-Jeffamin só (DBSJ) anionos gemini tenzid szintetizálásához p-(2-dodecil)benzol-szulfonsavat (kereskedelmi neve Lutensit® A-LBS) kapcsoltak poli(propilén-glikol)bisz(2-aminopropil)-éterhez (Jeffamine® D230) metanolos közegben, kevertetés mellett, 273 K hőmérsékleten (47. ábra). A reakció lejátszódását pH illetve vékonyréteg kromatográfiás mérések eredményei jelezték. Az oldószer (metanol) eltávolításához a mintát bepárolták, majd szárították és felhasználásig vákuum alatt deszikkátorban tárolták.

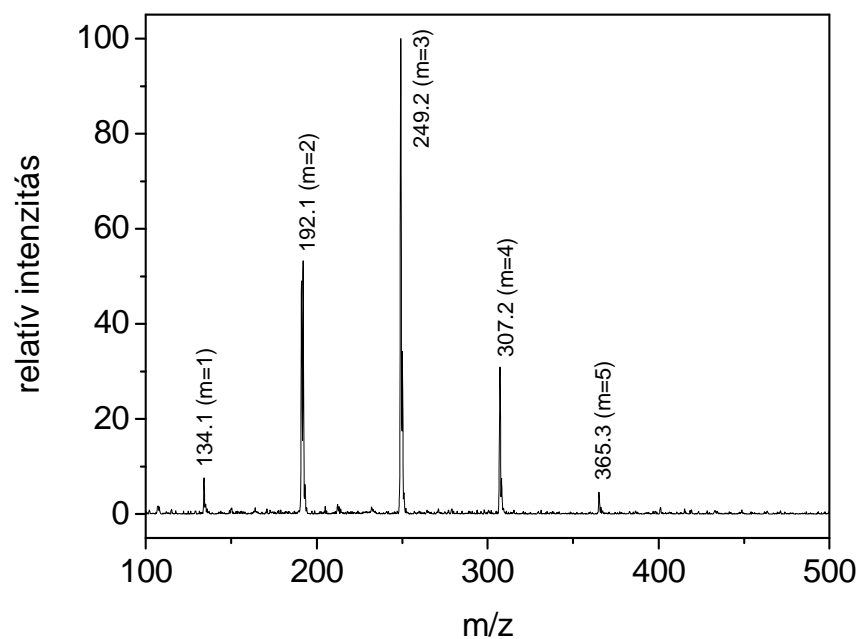


47. ábra: A bisz(4-(2-dodecil)benzol-szulfonát)-Jeffamin só (DBSJ) anionos gemini tenzid szintetizálása p-(2-dodecil)benzol-szulfonsav és poli(propilén-glikol)bisz(2-aminopropil)-éter 2:1 reakciójával.

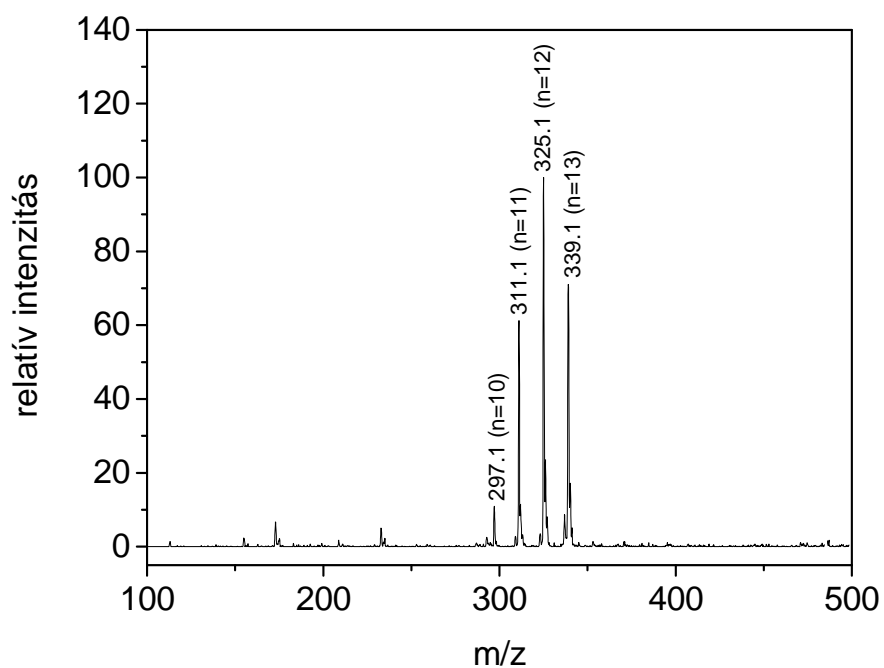
#### 4.3.1. A DBSJ tömegspektrumai

A kapott mintában lévő tenzidhomológok azonosításához, illetve m és n meghatározásához ESI-MS módszert használtam. A beinjektált tenzidmintát pásztáztam ("scanneltem") pozitív és negatív polarizációnál is. A pásztázás mérési tartományát 10-1500 m/z közötti értékre állítottam be, m/z > 500 értékeknél nem találtam molekulaionokat.





48. ábra: A DBSJ ESI-MS spektruma pozitív polarizációnál.



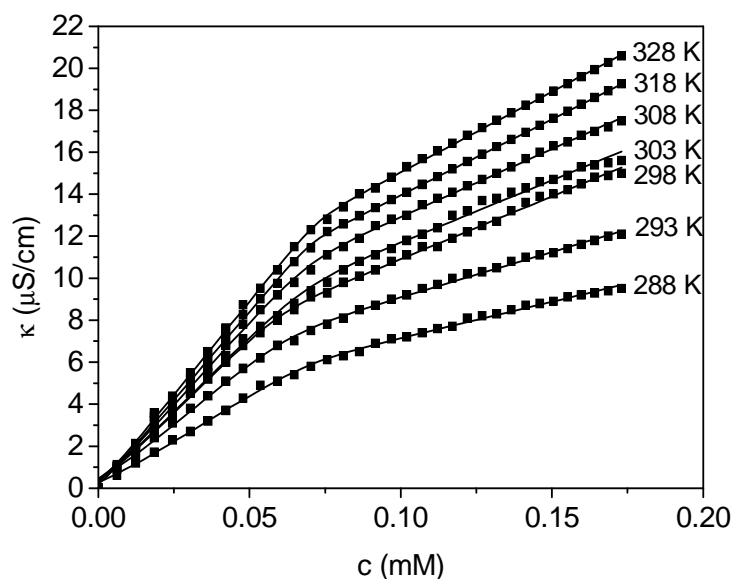
49. ábra: A DBSJ ESI-MS spektruma negatív polarizációnál.

A tömegspektrumok kiértékelésével nyertem a mintát alkotó molekulák molekulatömegeit. A 48. és 49. ábrán látható tömegspektrumok értelmezéséhez ismerni kell a DBSJ molekuláris szerkezetét, ami az 47. ábrán látható.

A DBSJ p-(2-alkil)benzol-szulfonsav (Lutensit® A-LBS) és a poli(propilén-glikol)-bis-(2-aminopropil)-éter (Jeffamine® D230) reakciójával előállított gemini tenzid ún. "cocogem" (**c**ounterion-**c**oupled-**g**emini). A reaktánsok, így a reakciótermék is polidiszperz. Az ismétlődő PO propilénoxid egységek száma,  $m$ , 1-5 közötti érték. Az R alkillánc hosszúsága is változó, benne a C szénatomok száma,  $n$ , 10-13 közötti érték. Ezeket a megállapításokat a 48. és 49. ábra kiértékelése alapján tettem. A 48. ábra a gemini tenzid PPO (polipropilén-oxid) "spacer" csoportját reprezentálja, amely két alkil-benzol-szulfonát funkciót kapcsol össze, bár a mérés a diammonium miatt volt lehetséges. A szomszédos csúcsok közötti differencia  $\Delta m/z=58$  ( $z=+1$ ); ez az érték éppen egy PO szegmensnek felel meg. A tömegspektrum alapján a spacer csoportban ötféle szegmensszám fordul elő:  $m=1,2,3,4$  és  $5$ . Ezek előfordulásának gyakorisága az intenzitás nagyságával arányos: rendre 4.1, 27.6, 50.2, 14.7 és 3.4 %. Az ismétlődő egység szám szerinti matematikai átlaga  $m=2.7$ . A 49. ábra a gemini tenzid felületaktivitását biztosító alkil-benzol-szulfonát csoportokat reprezentálja. A szomszédos csúcsok közötti differencia  $\Delta m/z=14$  ( $z=+1$ ), amely éppen egy  $-CH_2-$  csoportnak felel meg. A tömegspektrum alapján az alkilcsoportok négy homológból állnak: ezek a decil, undecil, dodecil és a tridecil csoportok, tehát  $n=10,11,12$  és  $13$ . Előfordulásuk gyakorisága intenzitásuk nagyságával arányos: rendre 4.9, 24.7, 42.8 és 27.6%, amely alapján az alkilcsoportok szám szerinti átlaga  $n=12.0$ , ami véletlenszerűen éppen a dodecil láncnak felel meg. A leírtakból következik, hogy a DBSJ minta körülbelül 80-féle homológ vegyület keverékének tekinthető (mivel a molekula két alkil-benzol-szulfonát csoportot tartalmaz, minden egyes  $m$ -hez  $4^2$ -féle  $n$  érték tartozhat). Méréseim és számításaim alapján a DBSJ átlagos moláris tömege  $M = 884$ , polidiszperzitás indexe 1.04.

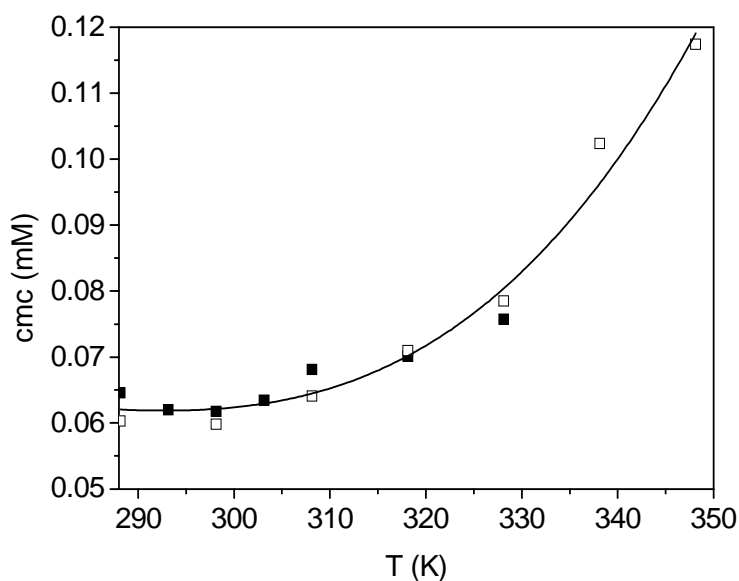
#### 4.3.2. A DBSJ micellaképződésének konduktometriás vizsgálata

A DBSJ anionos tenzid 288-328 K tartományban meghatározott konduktometriás titrálási görbéi az 50. ábrán láthatók. A tenzidkoncentráció növelésével az ionok mennyisége növekszik, emiatt az oldat fajlagos vezetőképessége ( $\kappa$  ( $\mu S/cm$ )) is nagymértékben nő. A töréspont jelzi a micellaképződés megindulását, ezután a tenzidionokból folyamatosan micellák képződnek. A DMEB kationos tenzidhez hasonlóan,  $\kappa$  értéke a cmc után lényegesen kisebb mértékben növekszik, mint a cmc előtt.



50. ábra: A fajlagos vezetőképesség a DBSJ koncentrációjának függvényében, a 288-328 K hőmérséklet tartományban.

Minden titrálási görbét korrigáltam a tiszta desztillált víz fajlagos vezetőképességével. A mérési pontokra az integrális Boltzmann függvényt (38) illesztettem a 4.1. fejezetben leírt módon. Az illesztési paraméterek ismeretében meghatároztam cmc értékeket és meghatároztam a tenzid disszociációs állandóját, minden hőmérsékleten. A cmc hőmérsékletfüggése látható az 51. ábrán.



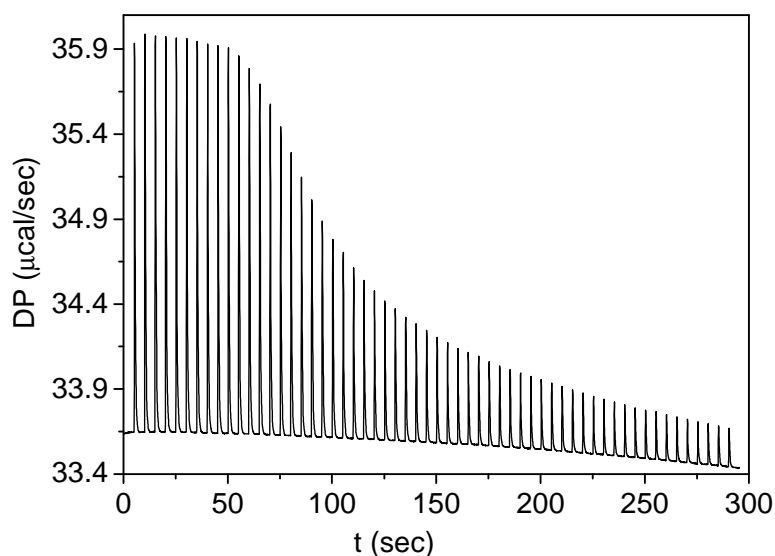
51. ábra: A DBSJ kritikus micellaképződési koncentrációi vizes oldatban. Konduktometriás (■) és mikroklorimetriás (□) módszer.

A DBSJ cmc-je a hőmérséklet emelkedésével fokozatosan nő, mivel asszociációs hajlama csökken. A cmc a gemini tenzidekre jellemző alacsony érték, 288-328 K között 0.060-0.074 mM tartományban változik. Meghatároztam a disszociációs állandót is,  $\alpha$  értéke  $0.39 \pm 0.015$  és nem mutatott szignifikáns hőmérsékletfüggést.

A DBSJ molekulával rokon szerkezetű nátrium-decilbenzol-szulfonát (NaDeBS, SDeBS) mólómege  $M=320.5$ , cmc értéke  $\text{cmc}=1.56 \text{ g/L}$  ( $4.86 \text{ mmol/L}$ ) [112]. A nátrium-decilbenzol-szulfonát alkilláncánál hosszabb, két  $\text{CH}_2$  csoporttal több szegmenst tartalmazó nátrium-dodecil-benzol-szulfonát (NaDBS, SDBS) mólómege  $M=348.5$ , a cmc értéke  $\text{cmc}=0.523 \text{ g/L}$  ( $1.5 \text{ mmol/L}$ ) [112]. A DBSJ cmc értéke ezeknél két, illetve egy nagyságrenddel kisebb, ami igen jól alátámasztja a Zana által leírtakat [37], miszerint a gemini tenzidek kritikus micellaképződési koncentrációja egy-két nagyságrenddel kisebb, mint a nekik megfelelő összetételű illetve szerkezetű monomer tenzideké.

#### 4.3.3. A DBSJ micellaképződésének termodinamikai analízise

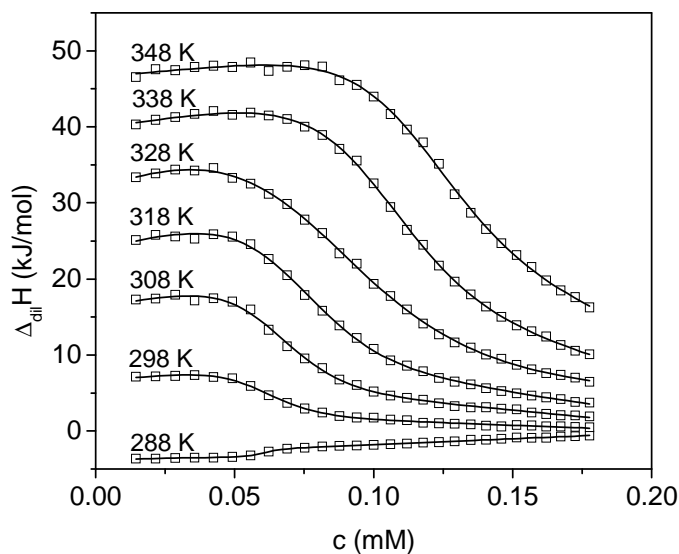
A titrációs mikrokcalorimetriás mérések során tiszta vizet titráltam  $0.923 \text{ g/L}$  DBSJ törzsoldattal. A tenzidoldat hígulását kísérő hőeffektust a kaloriméter termikus titrálási görbe (entalpogram) formájában rögzítette. Egy ilyen titrálási görbe látható az 52. ábrán:



52. ábra: A DBSJ tenzid mikrokcalorimetriás titrálási görbéje 328 K-en.

Az egyes titrálási lépésekhez tartozó (differenciális) entalpiaváltozásokat a csúcs alatti területek integrálásával határoztam meg. A következő ábrán látható szigmoidális titrálási görbék ennek az integrálásnak az eredményei. A DBSJ tenzidoldat desztillált vízben történő

differentenciális hígulási entalpiáinak izotermáit 288-348 K hőmérséklettartományban határoztam meg (53. ábra).



53. ábra: A DBSJ differenciális hígulási entalpiái különböző 288-328 K hőmérsékleteken.

A szigmoidális görbe számítógépes kiértékelése Origin 7.0 szoftverrel, a (14) egyenlet alapján történt. A cmc és a  $\Delta_{mic}H$  értékeket a görbeillesztéssel kapott paramétereit adták [51,48,60,143].

Az 51. ábrán a konduktometriás és kalorimetriás cmc értékeket együtt ábrázoltam a hőmérséklet függvényében. A két eltérő módszerrel, egymástól függetlenül meghatározott cmc értékek jó egyezést mutatnak. A hőmérséklet emelkedésével a cmc 0.06-0.118 mM tartományban növekszik. A kísérleti pontokra egy többváltozós függvény illeszthető [47,51]:

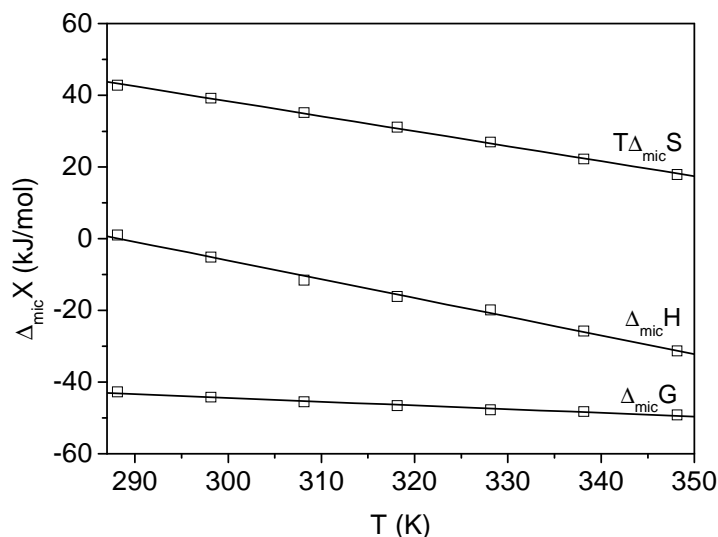
$$\ln cmc = b_1 + \frac{b_2}{T} + b_3 \ln T + b_4 T \quad (45)$$

ahol  $b_i$  illesztési paraméterek. A függvény egy enyhe minimumon megy keresztül. A minimum helyéhez tartozó hőmérsékleten a micellaképződés atermikusává válik, amit mikrokolorimetriás mérésekkel is alátámasztottam.

Cocogem tenzidek esetén, ha ismerjük a cmc-t, a micellaképződés  $\Delta_{mic}G$  Gibbs szabadentalpia változása kifejezhető [48,47,51,59,183-185] a

$$\Delta_{mic}G = RT \left( \frac{3-\alpha}{2} \ln cmc + \frac{1+\alpha}{2} \ln 2 \right) \quad (46)$$

formában, feltéve, hogy  $\alpha$  független a hőmérséklettől. A kalorimetriásan meghatározott  $\Delta_{\text{mic}}H$  entalpiaadatokból a (9) egyenlet alapján számoltam a  $T\Delta_{\text{mic}}S$  entrópiatagot. E termodinamikai potenciálfüggvények hőmérsékletfüggését mutatja az 54. ábra:



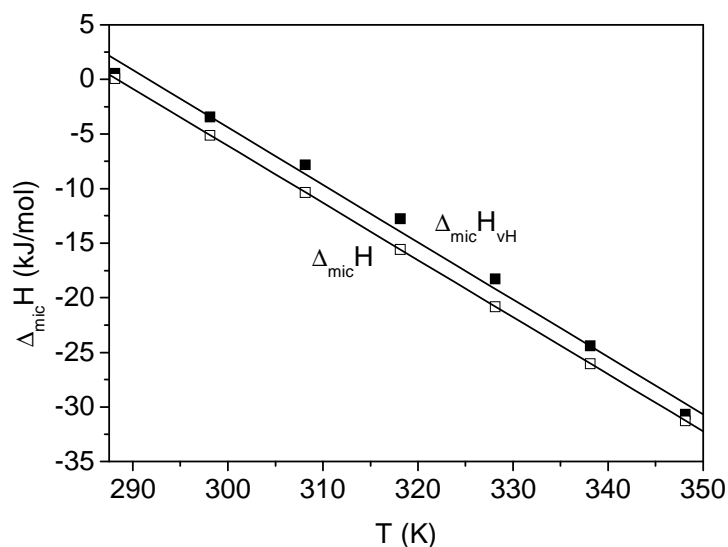
54. ábra: A DBSJ micellaképződésének entalpia, szabadentalpia és entrópiaváltozása a hőmérséklet függvényében.

A hőmérséklet emelkedésével az entalpiatag jelentősen csökken (a micellaképződés exotermitása nő), és az entrópiatag is jelentősen csökken. Ez a DBSJ-nél is megfigyelhető tendencia azzal függ össze, hogy a hőmérséklet emelkedésével a hidrofób effektus (a tenzid monomerek alkilláncának dehidratációja) egyre kisebb szerepet játszik a micellaképződésben, a folyamat hajtóereje egyre inkább az alkilláncok közötti kedvező van der Waals kölcsönhatás.

A grafikonról  $\Delta_{\text{mic}}H = 0$ -nál meghatározható a karakterisztikus hőmérséklet,  $T_C = 288.5$  K, amely hőmérsékleten a micellaképződés atermikus folyamat. E  $T_C$  karakterisztikus hőmérséklet alatt  $\Delta_{\text{mic}}H > 0$ , a folyamat endoterm, fölötté pedig  $\Delta_{\text{mic}}H < 0$ , a folyamat exoterm.

Ebből következik, hogy a  $T_C$ -n a micellaképződés tisztán entrópiakontrollált. Fölötté az aggregáció az entrópia- és az entalpiatag által is kedvezményezett, alatta a kedvezőtlen entalpiatagot a kedvező, pozitív entrópiatag túlkompenzálja. Általánosságban itt is elmondható, hogy az entalpia-entrópia kompenzációnak köszönhetően a szabadentalpia tag széles hőmérséklettartományban is csak kis mértékben változik.

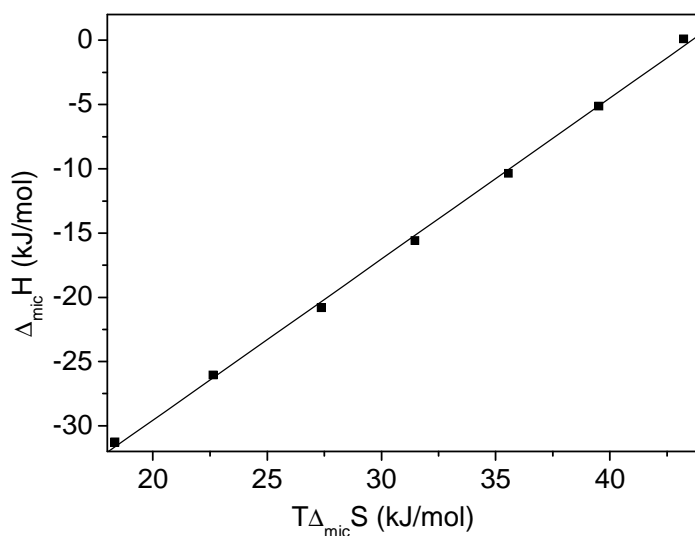
A mért és a számított micellaképződési entalpiákat ábrázoltam a hőmérséklet függvényében az 55. ábrán.



55. ábra: A DBSJ micellaképződésének mikrokcalorimetriával meghatározott ( $\Delta_{\text{mic}}H$ ) és a van't Hoff relációval (7) számított ( $\Delta_{\text{mic}}H_{\text{vH}}$ ) entalpiáinak hőmérsékletfüggése.

A közvetlenül mért  $\Delta_{\text{mic}}H$  mikrokcalorimetriás entalpiaadatok jó egyezésben állnak a közvetett módon, a van't Hoff reláció alapján számított  $\Delta_{\text{mic}}H_{\text{vH}}$  entalpiaadatokkal.

A micellaképződés entalpiáját a micellaképződés entrópiájának függvényében ábrázolva (56. ábra) látható, hogy az entrópiatag csökkenésével az entalpiatag is csökken. A potenciálfüggvények összetartozó értékpárjai egy egyenesre esnek, amelynek meredeksége közel egységnyi.



56. ábra: A DBSJ micellaképződési entalpiája a micellaképződés entrópiájának függvényében a 288-348 K hőmérséklettartományban.

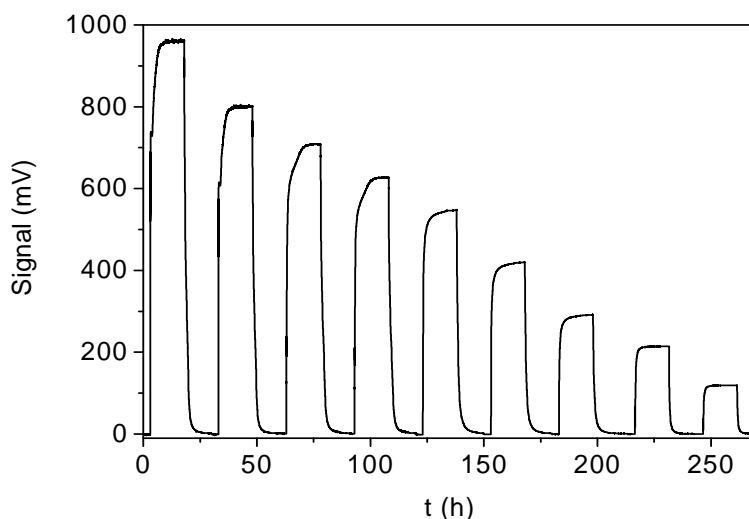
#### 4.3.4. A DBSJ dinamikus adszorpciója áramlásos rendszerben

Alkil- és alkil-benzol-szulfonát típusú tenzidek adszorpcióját vizsgálták S/L határfelületeken: például  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  [186-188] illetve tárolókőzetek felületén: Na-kaolinit [189], Berea homokkő [190,191] vagy Bedford mészkő [192].

A kísérleti anyagok és módszerek fejezetben leírt, általam összeállított áramlásos HPLC rendszerben (13. ábra) dinamikus módszerrel meghatároztam a DBSJ adszorpció izotermáját vízből. Az oszloptöltet  $100\mu\text{m} < d < 250\mu\text{m}$  szemcseméretű porított Algyői homokkő volt. A méréseket 298 K hőmérsékleten termosztálva végeztem. A számításokhoz meghatároztam az adszorbens fajlagos felületét és sűrűségét is: mérési eredményeim szerint az algyői homokkő fajlagos felülete  $a_s = 2,7\text{m}^2/\text{g}$ , a pórusok összterfoglata  $v^s = 0,005\text{cm}^3/\text{g}$ , sűrűsége pedig  $\rho = 2.323\text{g}/\text{mL}$ .

A koncentráció analízis elkezdése előtt UV spektrofotométerrel meghatároztam azt a hullámhosszat, ahol a tenzidoldat elnyelése maximális. Ez az érték 225 nm-nek adódott, így a HPLC rendszer UV detektorát erre az értékre állítottam és további méréseimet ezen a hullámhosszon végeztem.

A dinamikus tenzidadszorpció mérésekhez 0.3250 g homokkövet mértem be egy 5 cm hosszú kromatográfiás üvegoszlopba (oszloptöltet hossza: 3.4 cm; oszlop átmérője: 0.3 cm). Amikor a rendszer stabil és levegőbuborék mentes volt, rávezettem az oszlopra a különböző koncentrációjú DBSJ tenzid oldatokat.

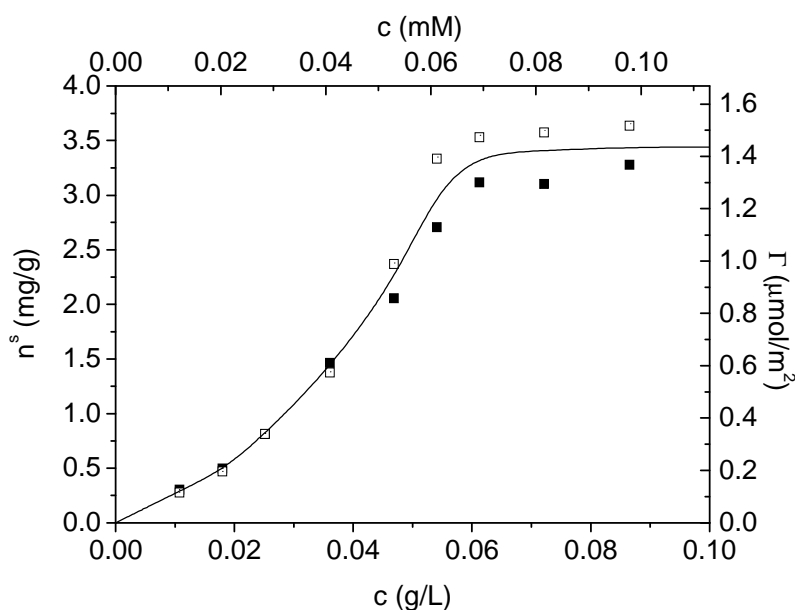


57. ábra: Áttörési frontok. Különböző koncentrációjú DBSJ tenzidoldatok adszorpciója és vízzel történő elúciója algyői homokkő oszloptölteten, 298 K hőmérsékleten. Koncentrációk: 0.0865, 0.0721, 0.0613, 0.0541, 0.0469, 0.0361, 0.0252, 0.0180 és 0.0108 g/L.



Az 57. ábrán látható áttörési frontokat a HPLC mérőrendszer UV detektora folyamatosan regisztrálta. Jól látható, hogy az adszorpció/elúció áttörési frontok nem szimmetrikusak, azonban a frontok 3.2.2. fejezetben leírt analízise alapján számított adszorpció ill. deszorpció anyagmennyiségek a kísérleti hibahatáron belül megegyeztek: az adszorpció tehát reverzibilis.

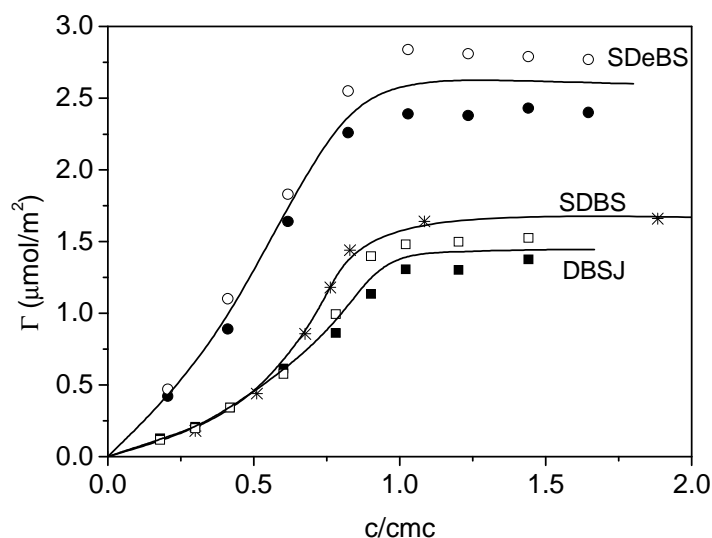
Az egyes adszorpció ill. elúció lépések időtartama 10-15 óra, ennyi időre volt szükség ahhoz, hogy az oszlopon átfolyó egyes tenzidoldatok koncentrációja az egyensúlyi értéken stabilizálódjon.



58. ábra: A DBSJ adszorpció izotermája algyői homokkővön ( $100 < d < 250 \mu\text{m}$ ,  $a_s = 2.7 \text{ m}^2/\text{g}$ ,  $\text{cmc} = 0.060 \text{ mmol/L} = 0.053 \text{ g/L}$ ).

Az 58. ábráról egyértelműen megállapítható, hogy a tenzidkoncentráció növekedésével nő a felületi borítottság, majd a cmc után a görbe platóján telítési értéket ér el. A kis koncentrációk tartományában egyedi tenzidmolekulák kötődnek meg a felületen. Szemben a klasszikus Langmuir-típusú izotermával, a koncentráció növekedésével a görbe meredeksége fokozatosan nő. Ez a fajta viselkedés kooperatív adszorpció mechanizmusra utal. A preadszorbeált tenzidmolekulák további tenzidmolekulák megkötődését segítik elő saját környezetükben, hidrofób kölcsönhatás révén. Az adszorpció hajtóereje a szomszédos molekulák közötti alkíllánc-alkíllánc kölcsönhatás, nem pedig a tenzidmolekulák direkt kölcsönhatása a felülettel. Az izoterma felszálló ágán felületi aggregátumok, ún. admicellák alakulnak ki. Az izoterma platóján a homokkő felülete ilyen admicellákkal borított [70-72,77,79].

Az EOR kidolgozását megcélzó kutatások keretében korábban már meghatározták a SDeBS és SDBS alkil-benzol-szulfonát homológok adszorpciós izotermáit homokkő mintákon (SDeBS/Bentheim homokkő,  $d \sim 250 \mu\text{m}$ ,  $a_s = 0.35 \text{ m}^2/\text{g}$  [193] és SDBS/Fontainebleau-i homokkő,  $d < 8 \mu\text{m}$ ,  $a_s = 4.3 \text{ m}^2/\text{g}$  [194]).



59. ábra: A DBSJ adszorpciós izotermája Algyői homokkővön, összehasonlítva a SDeBS Bentheim-i homokkővön [193] és a SDBS Fontainebleau-i homokkővön [194] mért adszorpciós izotermáival.

A SDeBS nátrium-decilbenzol-szulfonát adszorpciós kapacitása (az izoterma platója,  $\Gamma$  telítési értéke)  $\Gamma_{\max} = 2.6 \mu\text{mol}/\text{m}^2$ , a SDBS nátrium-dodecil-benzol-szulfonaté  $\Gamma_{\max} = 1.65 \mu\text{mol}/\text{m}^2$ . A különbség főleg a két homokkő minta eltérő összetételére, az ebből adódó eltérő felületi sajátságaira valamint molekuláris területigényére vezethető vissza. A Fontainebleau-i homokkő több felületi micellával telítődik és/vagy a felületi aggregátumokban a tenzidmolekulák aggregációs száma nagyobb, mint a Bentheim homokkő esetében. Mindkét homokkő esetében kísérleti tény, hogy a cmc felett az adszorpció mértéke elhanyagolható: tenzidmicellák nem adszorbeálódnak a felületen. A DBSJ adszorpciós izotermájának menete nagyon hasonló a már ismert rendszerekéhez (59. ábra). A plató értéke  $\Gamma_{\max} = 1.44 \mu\text{mol}/\text{m}^2$ , jól összemérhető az SDeBS/Bentheim homokkő ill. az SDBS/Fontainebleau-i homokkő rendszerekre vonatkozó adatokkal. A plató ( $\Gamma_{\max}$ ) értéke kisebb, ami összefügghet az algyői homokkő minta eltérő felületi sajátságaival, ill. azzal, hogy a bisz-dodecil-benzol-szulfonát Jeffamin só molekulamérete és ebből adódó területigénye nagyobb, mint az egyébként rokon szerkezetű nátrium alkil-benzol-szulfonát tenzideké. Másrészt a nátrium-alkil-benzol-szulfonátok egyértelműen anionos tenzidek, a DBSJ pedig rosszul disszociáló, ionpár-jellegű

vegyület (bár konduktometriás mérés szerint a tenzid töltése szintén negatív). Az egymáshoz közeli  $\Gamma_{\max}$  értékek nemcsak azért figyelemreméltóak, mert jelzik az általam javasolt mérés technika, ill. mérési eredményeim megbízhatóságát, hanem főleg azért, mert a DBSJ cmc-je körülbelül 10-szer kisebb, mint az SDBS-é, és 30-szor kisebb, mint az SDeBS-é. A közeten megkötődő (a kiszorítási eljárás során veszteséggéént jelentkező) tenzid mennyiség tehát nemcsak a cmc értékétől függ, hanem a tenzid/közet kölcsönhatás jellegétől, a kölcsönhatás termodinamikai hajtóerejétől is.

A dinamikus módszerrel történő adszorpciós izoterma meghatározás előnye, hogy a Q térfogati áramlási sebesség és a c koncentráció alkalmas megválasztásával modellezni lehet a kiszorítási eljárás során m tömegű közetről leáramló tenzidoldat koncentrációprofilját az idő függvényében.  $\Gamma_{\max}$  ill.  $n_{\max}^s$  laboratóriumi körülmények között történő meghatározása kombinálható a (19) és (20) egyenletekkel abból a célból, hogy meg lehessen határozni a közet felületének telítéséhez szükséges időt, ill. az ehhez szükséges tenzidoldat térfogatát.

Fentiek alapján kiszámítható az is, hogy a homokkő felületének telítéséhez hány-szoros pórus (pontosabban hézag) térfogatnyi, a kiszorítási vizsgálatoknál használatos, 100-szoros cmc-jű (5 g/L) tenzidoldat szükséges. A számítás menete:

- 1g homokkő térfogata:  $(1 \text{ g}) / (2.323 \text{ g/mL}) = 0.4342 \text{ mL}$
- bemért homokkő (oszloptöltet) tömege:  $m = 0.3250 \text{ g}$
- oszloptöltet nettó térfogata:  $0.3250 \cdot 0.4343 \text{ mL} = 0.1414 \text{ mL}$
- oszloptöltet hossza: 3.4 cm
- oszlop átmérője: 0.3 cm
- oszloptöltet bruttó (homokkő+hézagok) térfogata:  $(0.3 \text{ cm} / 2)^2 \cdot \pi \cdot 3.4 \text{ cm} = 0.2403 \text{ mL}$
- oszloptöltet "pórus" (hézag) térfogata:  $v_p = 0.2403 \text{ mL} - 0.1411 \text{ mL} = 0.0992 \text{ mL}$
- a (30) egyenletbe a kísérleti paramétereket ill. kísérleti eredményeimet behelyettesítve:

$$\Gamma = \frac{Q}{m \times a_s} t_{CR} \quad c = \frac{v_{CR}}{m a_s} c \quad 1.44 \frac{\mu\text{mol}}{\text{m}^2} = \frac{v_{CR} (\text{mL})}{0.3250 \text{ g} \cdot 2.7 \frac{\text{m}^2}{\text{g}}} \cdot 5 \frac{\text{g}}{\text{L}}$$

- ahonnan  $v_{CR} = 0.2527 \text{ mL}$
- végül a (33) egyenlet felhasználásával:
- $S_{RP} = v_{CR} / v_p = (0.2527 \text{ mL}) / (0.0992 \text{ mL}) = 2.55$

Az algyői homokkő felületének DBSJ tenziddel történő telítéséhez tehát közelítőleg két és félszeres pórus (hézag) térfogatnyi 5 g/L koncentrációjú ( $100 \times \text{cmc}$ ) tenzidoldat szükséges. Bár a tenzidmolekulák adszorpciója elősegíti az olaj leszorítását a közetfelületről, az

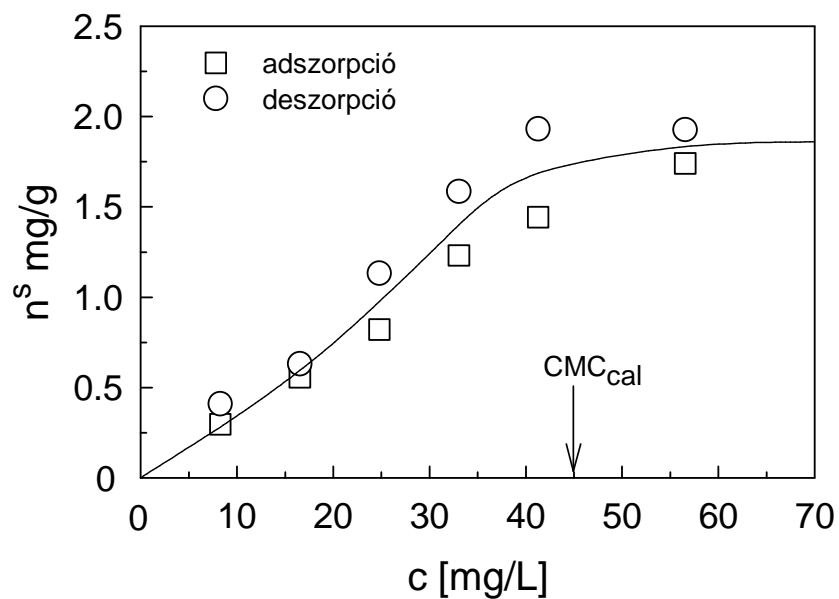
adszorbeált specieszek azonban az olaj emulgeálásában, szolubilizációjában közvetlenül nem vesznek részt (a felületi tenzidaggregátumokban végbemenő esetleges adszolubilizációtól eltekintve). Ebben az értelemben tehát a felületen megkötött tenzid átmenetileg (annak vízzel történő elúciójáig) adszorpciós veszteségnek tekinthető. Az olajkihozatal eredményességének minimális követelménye, hogy a besajtolt tenzidoldat mennyisége meghaladja az  $S_{RP}$  küszöbértéket. Mivel a tenzidoldat áramlásprofilja nem ideális, nem szigorúan dugószerű (az áramló front a besajtolás pillanatától számítva az idő előrehaladtával kiszélesedik, egyre diffúzabbá válik, ld. az áttörési frontok profilját), ezért a felület tényleges, egyensúlyi telítődéséhez szükséges besajtolt oldattérfogat  $S_{RP}$  értékét meghaladja.

#### **4.3.5. A DBSJ nemionos gemini tenzidet tartalmazó keverékek dinamikus adszorpciójának vizsgálata áramlásos rendszerben**

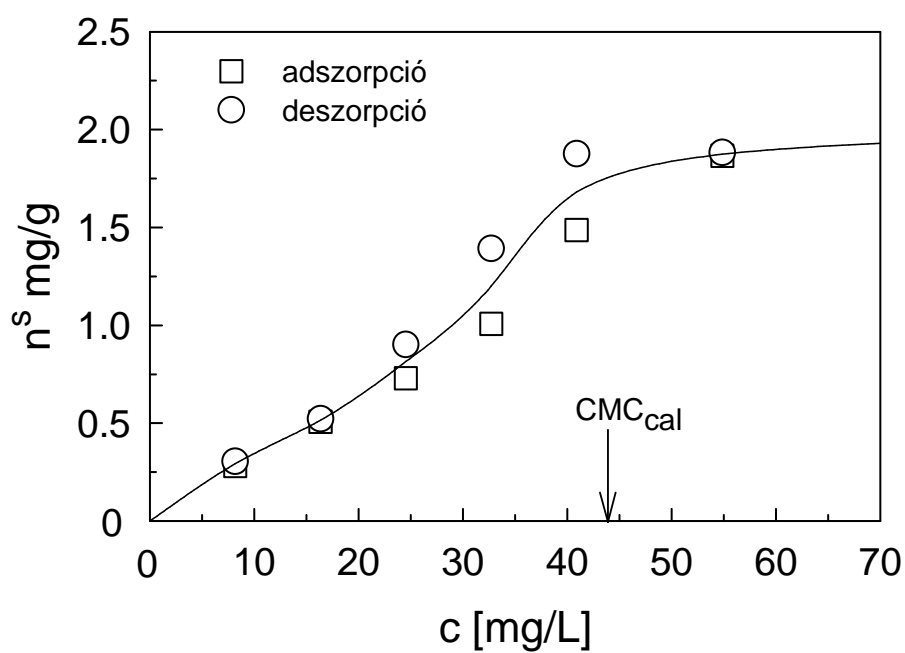
A fentiekben bemutatott módszerrel több tucat tenzid ill. tenzidkeverék adszorpcióját és deszorpcióját vizsgáltam. Meghatároztam az adszorpciós izotermákat és az izotermák platójához rendelt adszorbeált anyagmennyiséget. Ezekből hármat mutatok be és eredményeimet összehasonlítom a DBSJ-re vonatkozó eredményekkel.

A tenzideket és a tenzidkeverékeket a MOL Nyrt. megbízásából a Pannon Egyetem laboratóriumaiban szintetizálták, ahogy a DBSJ-t is, mely a tenzidkeverékek fő komponense. Az adalékok használatának célja találni egy ún. „áldozati ágenst”, ami csökkentené a DBSJ adszorpcióját a homokkő felületén. Minden keverék minta polidiszperz, moltömegük pontosan nem ismert. Ipari alkalmazások esetén tömegegységre szokás vonatkoztatni, így a következő ábrákon a koncentráció mg/L, az adszorbeált anyagmennyiség mg/g egységben van feltüntetve. Az összehasonlíthatóság miatt a DBSJ eredményeit is megadtam ezekben az egységekben.

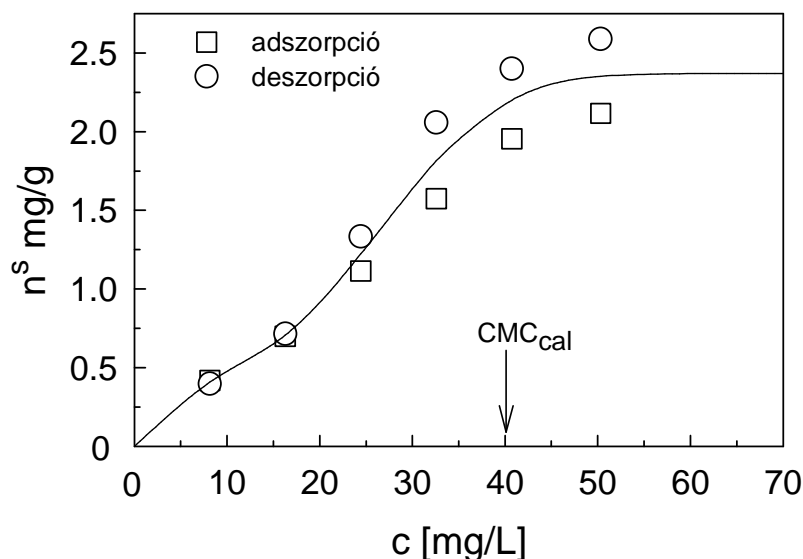
A 60-62. ábrán bemutatom a DBSJ alapú tenzidkeverékek 0.3562 g, 0.3523 g és 0.3417 g algyői homokkővel töltött oszlopon mért izotermáit. Az első tenzidkeverék a DBSJ gemini tenzid mellett Jeffamin D230 sót tartalmaz (ami a DBSJ alkotója is), a második NP-10-t (nonilfenol-poliglikoléter), mely 10 etilénoxid (EO) csoportot tartalmaz, a harmadik pedig kókuszDEA-t (kókuszsav-dietanolamid). Mindhárom komponens jól ismert ipari alapanyag, kőolajkiszorítási vizsgálatoknál használt adalék. Az  $n^s = f(c)$  izoterma 6-6 adszorpciós-deszorpciós kísérleti pontjának meghatározásához 6-6 adszorpciós-elúciós áttörési görbét regisztráltam és analizáltam a DBSJ mérésével megegyező körülmények között.



60. ábra: A DBSJ adszorpciós és deszorpciós izotermája Jeffamin D230 tartalmú kompozitban, algyői homokkővön, 298 K hőmérsékleten (mikrokalorimetriás  $\text{cmc}=45$  mg/L).



61. ábra: A DBSJ adszorpciós és deszorpciós izotermája NP-10 (nonilfenol-poliglikoléter  $\text{EO}\approx 10$ ) tartalmú kompozitban, algyői homokkővön, 298 K hőmérsékleten (mikrokalorimetriás  $\text{cmc}=44$  mg/L).



62. ábra: A DBSJ adszorpciós és deszorpciós izotermája kókuszsav-dietanolamid) tartalmú kompozitban, algyői homokkövön, 298 K hőmérsékleten (mikrokalorimetriás  $cmc=040$  mg/L).

Az izotermákat ábrázoló ábrákon feltüntettem az adszorpciós és a deszorpciós (elúciós) ág kísérleti pontjait. Bár a szórás némely esetben viszonylag nagy, kijelenthetem, hogy az adszorpció reverzibilis. Megfigyelhető, hogy a szórás (az adott  $c$  egyensúlyi koncentrációhoz tartozó adszorpciós ill. elúciós kísérleti pontok különbsége) az egyes koncentráció lépések ( $\Delta c = c - (c=0)$ ) növekedésével általában nő. Kellően kis koncentráció lépések esetén azonban az adszorpciós és deszorpciós adatok egymással teljes mértékben megegyeznek. Az adszorpciós és deszorpciós izoterma pontok egymástól való kismértékű eltérése az áramlásos frontális-analízis oszlopkromatográfiás izoterma meghatározási módszer természetes velejárója. A deviáció csak akkor lép fel, ha az oszloptöltet viszonylag laza, ill. ennek következményeként a szemcsék közötti hézagterefogat viszonylag nagy. Kimutatható azonban, hogy az adszorpciós és deszorpciós pontok számtani középértéke a kompakt oszloptölteten mérhető reverzibilis izotermapontokhoz konvergál [65]. A 60-62. ábrákon a folytonos vonal a mérési pontok átlagértékét, a reverzibilis izotermát reprezentálja. A nyíllal jelölt abszcissa értékek a  $cmc$ -t jelölik, melyet titrációs mikrokaloriméterrel határoztam meg. A  $cmc$  meghatározás illetve az izoterma meghatározás megbízhatóságát jelzi, hogy a  $cmc$  értéke illetve az adszorpciós izoterma platójának kezdetéhez rendelhető összetétel egy viszonylag szűk tenzidkoncentráció intervallumon belül egymással megegyezik és az adszorpció mértéke a  $cmc$ -n túl elhanyagolható (plató tartomány). Az adszorpciós izotermákat jellemző paramétereket a 2. táblázatban foglaltam össze.

**2. táblázat.** A DBSJ és három vegyület-kompozit  $n_{\max}^s$  [mg / g] adszorpciós kapacitása algyői homokkővön, 298 K hőmérsékleten, és az adszorpciós telítettség eléréséhez szükséges  $c=5$  g/L koncentrációjú tenzid vagy tenzidkeverék oldat térfogata, a homokkő pórus (hézag) térfogatára vonatkoztatva ( $S_{RP} = v_{CR} / v_P$ ).

tenzid (kompozit) neve	$n_{\max}^s$ [mg / g]	$S_{RP}$
DBSJ	3.43	2.25
Jeffamin D230 tartalmú kompozit	1.83	1.85
NP-10 tartalmú kompozit	1.87	1.88
kókuszsDEA tartalmú kompozit	2.36	2.38

A kompozitok fő komponense a DBSJ, ezért nagyságrendben nem különböznek az értékek. Az eltérést az adalékként jelen lévő komponensek okozzák. A DBSJ adszorbeált anyagmennyiségét a Jeffamin D230 só csökkenti a legjobban.

Több ipari folyamatban, például flotálás vagy EOR esetén, a tenzidekkel együtt polimereket illetve tenzid/polimer keverékeket is alkalmaznak [195] a hatóanyag veszteségének csökkentésére [196]. Tömbázisban és S/L vagy L/G határfelületeken ezen folyamatokhoz szükséges szelektivitás a polimer és a tenzid kölcsönhatásával érhető el. S/L határfelület esetén a keverék komponenseinek (polimer ill. tenzid) adszorbeált mennyisége mellett adszorpciójuk orientációja is fontos paraméter [197,198]. Polimerekkel megváltoztathatók a szilárd felület vagy az oldat tulajdonságai, kontrollálhatóvá tehető az adszorpció valamint információt nyerhetünk az adszorbeált réteg konformációjáról is [199].

Adszorpciós és mikrokalorimetriás vizsgálatok során azt a megállapítást tették [200], hogy a  $HO-(CH_2CH_2O)_n-H$  polietilén-glikol (PEG) irreverzibilisen kötődik hidrofób szilárd felületen, például grafiton és hidrofíl szilikagélen is [201,202]. Már 20,000-es molekulatömegű polimer (PEG 20,000) is irreverzibilisen kötődik a felülethez; a felületi borítottság maximális zérus egyensúlyi koncentráció esetén. Ez a megfigyelés adott alapot arra, hogy kipróbáljam a PEG 20,000-t a DBSJ mellé áldozati ágensként. 0.08 g/L DBSJ és 0.1 g/L PEG 20,000 polimeres oldatának adszorpcióját és vízzel történő elúcióját mértem algyői homokkővön az adalékmentes DBSJ méréseivel megegyező kísérleti körülmények között. Az UV detektor csak a DBSJ kromofór csoportját (benzolgyűrűjét) érzékeli, a PEG nem mutat UV aktivitást. Vizsgáltam a polivinil-alkohol (PVA 20,000) hatását is a tenzidadszorpcióra, mely szintén nem UV aktív.

Az áttörési frontok analízise alapján meghatároztam a DBSJ adszorpciós kapacitását ( $n_{\max}^s$ ) a polimer áldozati ágensek jelenlétében, mely PEG 20,000 esetén 1.73 mg/g, PVA 20,000 esetén 1.79 mg/g értéknek adódott. A PEG 20,000 és a PVA tehát a majdnem a felére csökkentette a DBSJ adszorpciójának mértékét.

Valószínűsíthető, hogy a tenzid a polimerláncokhoz kapcsolódva adszorbeálódik a felületen. A polimerek által módosított felületen azonban kisebb a tenzidadszorpció mértéke, mint az eredeti homokkő felületén: a mérési eredmények illetve a számítások alapján polimer nélkül  $S_{RP}=2.25$ , PEG jelenlétében  $S_{RP}=1.1$ , PVA jelenlétében 1.17.

A mérési módszer korlátai közé tartozik, hogy vegyület-kompozitok esetén az áttörési görbék (koncentráció profilok) folyamatos regisztrálására, az UV spektrofotométer csak abban az esetben alkalmas, ha az adott hullámhossznál a keverék további komponense/komponensei közül egyik sem UV aktív. Két vagy több UV aktív komponens esetén azonban a mért abszorbancia nem reprezentálja kvantitatíve az alapvegyületet (DBSJ), mert a detektált koncentráció profil két (vagy több) vegyületre vonatkozó UV jel szuperpozíciójaként adódik.

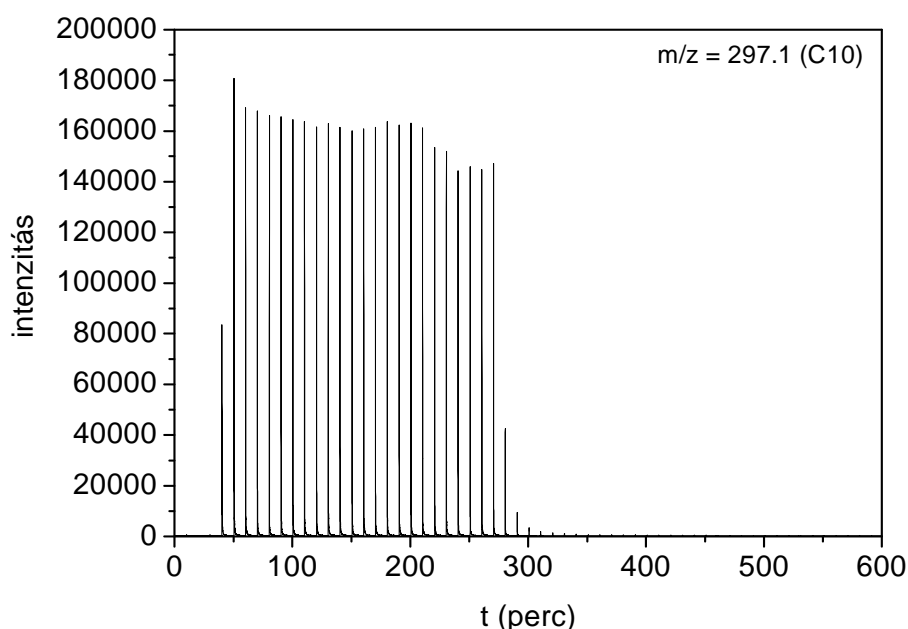
#### **4.3.6. A DBSJ dinamikus adszorpciójának LC-MS vizsgálata algyői homokkővön**

Vegyület-kompozitok, áldozati ágenseket tartalmazó tenzidoldatok, tenzidkeverékek áttörési frontjainak analízise csak a bruttó áttörési front megbízható dekonvolúciója után (ilyen eljárás napjainkban nem ismeretes), vagy az egyedi oldatkomponensek áttörési görbéinek egymással párhuzamos, de egymástól független regisztrálása után lehetséges. Ilyen vegyületspecifikus detektor, vagy sorbakapcsolt detektorrendszer leírása az irodalomban nem található. Megpróbáltam kidolgozni egy vegyület-specifikus méréstechnikát egy HPLC-MS mérőrendszer összeállításával (tömegspektrométerrel (MS) kombinált nagynyomású folyadékkromatográfia (HPLC)). A HPLC-MS az oszloptölteten áthaladó egyes komponensek koncentrációját egyidejűleg képes regisztrálni az idő függvényében: az MS az oszloptöltetről a detektorba kerülő oldatkomponenseket fragmentálja és szeparálja, majd a különböző fragmentumok koncentrációját párhuzamosan analizálja. Ezzel lehetőség nyílik többkomponensű oldatok komponenseinek egyidejű koncentrációanalízisére.

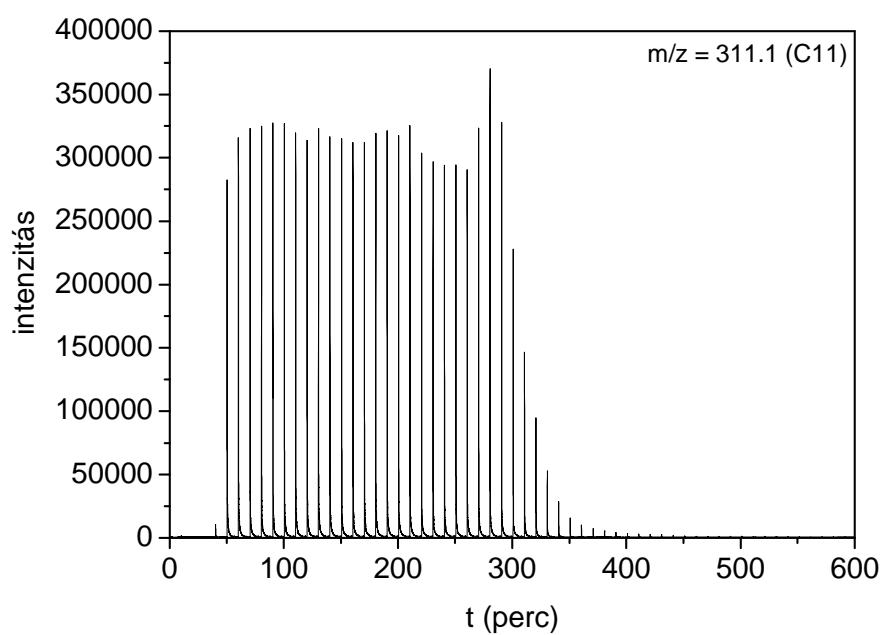
A 15. ábrán bemutatott, általam összeállított berendezéssel tanulmányoztam a DBSJ dinamikus adszorpcióját és deszorpcióját (elúcióját) vízből algyői homokkővön, 298 K-en. Az áramló rendszerből a mintavétel 10 percenként 1 másodpercig történt az 5  $\mu\text{L}$  térfogatú mintahurokból. Az adszorpció/elúció lépéseket megismételve az oszlopon átáramló



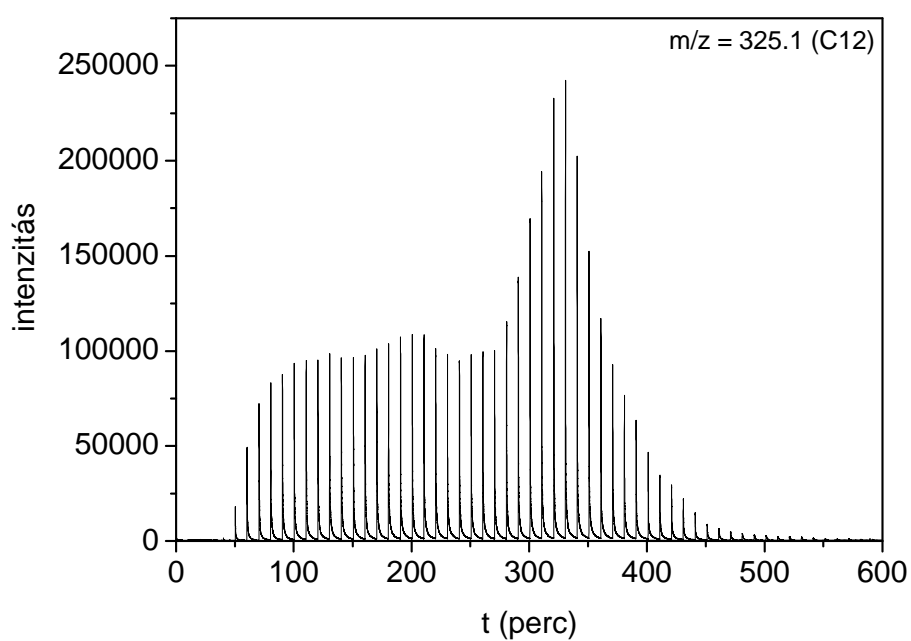
koncentráció profilokat pozitív (PPO spacer szerint) és negatív (C10-C13 alkil-láncok szerint) polarizáció mellett is meghatároztam. A 49. ábra tömegspektrumán feltüntetett 297.1, 311.1, 325.1 és 339.1  $m/z$  értékeknél egymással párhuzamosan detektáltam a DBSJ tenzid C10, C11, C12 és C13 alkil-benzol homológjainak adszorpcióját ill. deszorpcióját, az alkil-benzol-szulfonát ionokra való tekintettel negatív polarizáció mellett. A C10-C13 komponensek szakaszos mintavétellel nyert áttörési frontjait a 63-66. ábrákon mutatom be. A detektorjelek csúcsok sorozata. Minden egyes csúcs alatti terület az oldott komponensnek az oszlopról az adott időpontban lejövő koncentrációjával arányos. A csúcsok integrálása után nyert koncentrációprofilok, tehát az oszlopon áthaladó tenzidoldat koncentrációjának időben történő változása a 67. ábrán látható.



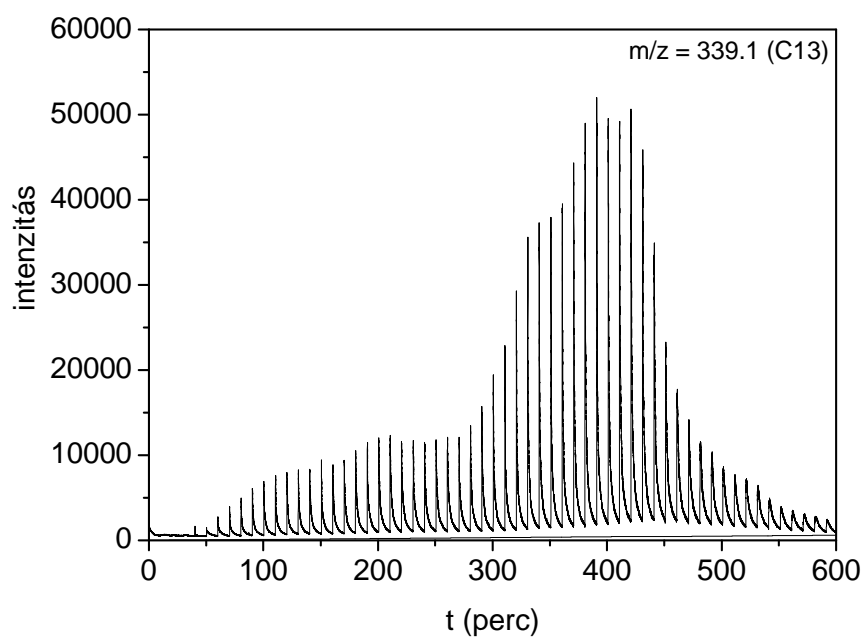
63. ábra: 0.08 g/L koncentrációjú DBSJ tenzid C10 alkil-benzol homológjának adszorpciója és ezt követő elúciója 0.8573 g algyői homokkövön.



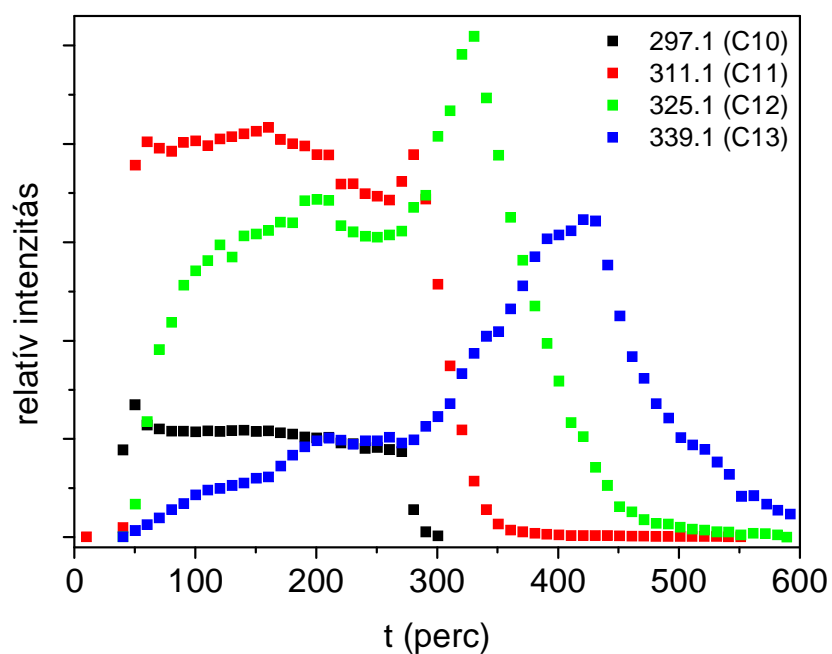
64. ábra: 0.08 g/L koncentrációjú DBSJ tenzid C11 alkil-benzol homológjának adszorpciója és ezt követő elúciója 0.8573 g algyői homokkövön.



65. ábra: 0.08 g/L koncentrációjú DBSJ tenzid C12 alkil-benzol homológjának adszorpciója és ezt követő elúciója 0.8573 g algyői homokkövön.



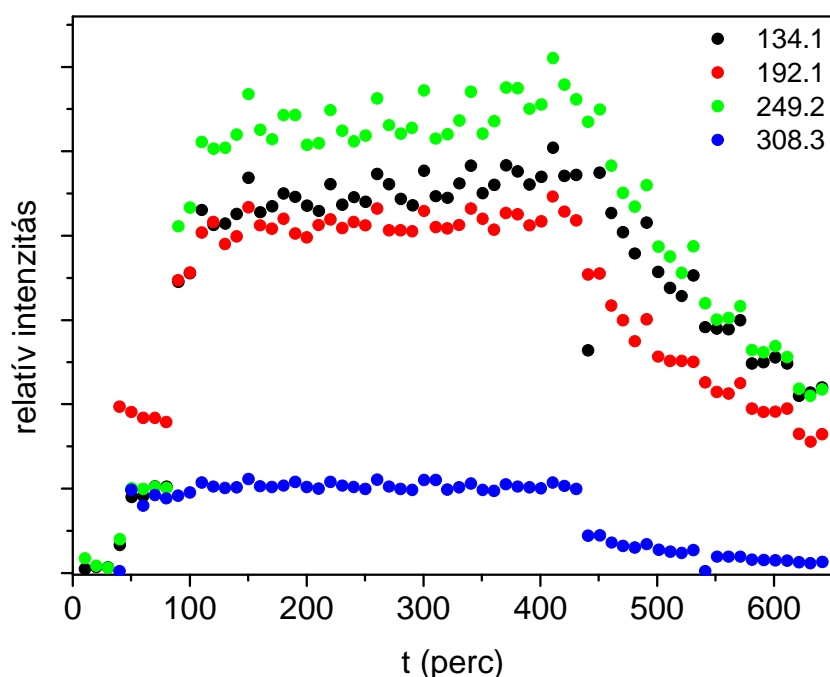
66. ábra: 0.08 g/L koncentrációjú DBSJ tenzid C13 alkil-benzol homológjának adszorpciója és ezt követő elúciója 0.8573 g algyői homokkövön.



67. ábra: 0.08 g DBSJ tenzid C10 ( $m/z=297$ ), C11 ( $m/z=311$ ), C12 ( $m/z=325$ ) és C13 ( $m/z=339$ ) komponenseinek adszorpciója és ezt követő elúciója 0.8573 g algyői homokkövön.

Az adszorpció mértéke a retenciós idővel arányos, tehát minél nagyobb a retenciós idő, annál nagyobb az adszorbeált anyagmennyiség. A retenciós idő az S-alakú áttörési görbék felszálló ágának inflexiós pontjához rendelhető. Ez alapján a C10 decil és C11 undecil homológok adszorpciója viszonylag csekély és közel reverzibilis. Az adszorpciós affinitás a  $C13 > C12 > C11 > C10$  sorrendben csökken: a DBSJ polidiszperz cocogem tenzid komponenseinek adszorpciója annál nagyobb, minél hosszabb a tenzid felületaktív alkil-benzol-szulfonát csoportjának szénlánc. A vízzel történő deszorpció (elúció) a 67. ábra időtengelyén kb.  $t > 280$  perctől látható, ez a platót követő "leszálló" ág. A C10 és C11 benzol-szulfonát homológok deszorpciója normál viselkedést mutat: a deszorpciós ág lefutása hasonló az adszorpciós ág felfutásához. Ezzel szemben a C12 és C13 láncok deszorpciója késleltetett: az elúció során e komponensek koncentrációja a C10 és C11 komponensek leszorítása során az oszloptölteten megnő, e komponensek először tovább dúsulnak a felületen (ezt jelzi a koncentráció profilokon megjelenő maximum), ezt követően azonban vízzel eluálhatók. Minél távolabbra tolódik a maximum helye az idő tengelyen, annál nagyobb mértékű az elúciót megelőző feldúsulás az oszlopon. Az egymással párhuzamosan detektált deszorpciós koncentráció profilok azt mutatják, hogy a C10 és C11 komponenst leszorítani képes a C12 és C13 komponens, a C12 komponenst leszorítani képes a C13 komponens. Bár a tenzidhomológok deszorpciója a C10, C11, C12, C13 sorrendben megy végbe, a vízzel történő elúció végeredményben reverzibilis.

A párhuzamosan detektált áttörési görbék analízisére kidolgozott módszerrel csak kvalitatív információt kaptam. Kvantitatív eredményekhez meg kellene határozni a mérőrendszer pontos holtterfogatát, ami eddig még nem sikerült. A kapott áttörési frontok menete alapján azonban kijelenthető, hogy a polidiszperz DBSJ tenzid komponensek adszorpciójának mértéke a felületaktivitásért felelős alkil-benzol-szulfonát funkció alkiláncának hosszúságával nagymértékben növekszik. A kisebb alkilánc hosszúságú specieszek elúciója során a nagyobb alkilánc hosszúságú specieszek nagymértékben feldúsulnak az oszlopon, mielőtt azokat a víz lemossa az adszorbens felületéről. A kőolajleszorítás ill. az olaj emulzió formájában történő stabilizálásának szempontjából ezeknek a kvalitatív eredményeknek is fontos szerepe lehet.



68. ábra: DBSJ tenzid  $-(\text{PO})_n$ - polipropilén oxid spacer szerinti ( $n=1$ ,  $m/z=134$ ;  $n=2$ ,  $m/z=192$ ;  $n=3$ ,  $m/z=249$ ;  $n=4$ ,  $m/z=308$ ) adszorpciója és ezt követő elúciója algyői homokkövön.

A 68. ábrán látható áttörési frontok a  $-(\text{PO})_n$ - spacer szerint ( $n=1$ ,  $m/z=134$ ;  $n=2$ ,  $m/z=192$ ;  $n=3$ ,  $m/z=249$ ;  $n=4$ ,  $m/z=308$ ) vannak súlyozva (ld. 48. ábra). A méréseket -az ammónium ionokra való tekintettel- pozitív polarizáció mellett végeztem. Az  $m/z=134$ ,  $m/z=192$  és  $m/z=249$  molekulaionokra vonatkozó görbék menete – a specieszek előfordulási gyakoriságától, azaz a relatív koncentrációk nagyságától eltekintve – gyakorlatilag megegyezik; ez a mérés megbízhatóságát is bizonyítja, hiszen ugyanazt az oldott anyagot reprezentálják. A negyedik görbe ( $n=4$ ) lefutása is hasonló az  $n=1,2,3$  speciesz görbéihez. A spacer homológokra vonatkozó áttörési frontok nem mutatnak anomáliát. Ez a megfigyelés azt jelenti, hogy – bár  $n=5$ -re nem végeztem méréseket – a polidiszperz tenzid komponenseinek adszorpciója, ill. az adszorpció mértéke nem, vagy csak kis mértékben függ a spacer csoport hosszúságától. A 67. ábra szerint viszont az adszorpció nagymértékben függ a felületaktív csoport alkiláncának hosszúságától. Minél hosszabb az alkilánc, annál nagyobb mértékű, nagyobb affinitású az adszorpció.

## 5. Összefoglalás

Doktori munkám során meghatároztam az (1*R*,2*S*)-(-)-*N*-dodecil-*N*-metilefedrinium bromid (DMEB) kationos királis tenzid tömegspektrumát pozitív polarizációnál.  $m/z=348.3$  értéknél a kation báziscúcsa látható. Az ionizáció hatására a molekulaion egyes kötése felszakadtak és az így keletkezett benzilkation összekapcsolt két - a kvázi molekulaionból  $H^+$  távozásával létrejött - fragmenst, mely  $m/z=775.59$  értékkel jelent meg a tömegspektrumban.

Titrációs mikroklorimetriával és konduktometriás titrálással vizsgáltam a DMEB micellaképződését a 288-328 K hőmérséklettartományban. A két módszerrel meghatározott kritikus micellaképződési koncentrációk (cmc) igen jó egyezést mutatnak. A cmc a 4.05–5.25 mM tartományban a hőmérséklet emelkedésével egy minimumon keresztül változik. Az oldhatósági görbe és a cmc adatokra illesztett függvény metszéspontjából kiszámítottam a DMEB tenzid Krafft-hőmérsékletét:  $T_K=280$  K. Konduktometriás titrálási görbékből függvényillesztéssel kiszámoltam az  $\alpha_{app}$  látszólagos disszociációs állandókat.  $\alpha_{app}$  értéke 290 és 328 K között a 0.33–0.49 intervallumban exponenciálisan növekszik. Titrációs mikroklorimetriával meghatároztam a micellaképződés entalpiaváltozásait ( $\Delta_{mic}H$ ). A DMEB micellaképződése a vizsgált hőmérséklet tartományban exoterm folyamat, az exotermitás mértéke a hőmérséklet emelkedésével nő. A cmc ismeretében számítottam a micellaképződés szabadentalpia változását ( $\Delta_{mic}G$ ), majd  $\Delta_{mic}H$  és  $\Delta_{mic}G$  ismeretében az entrópiaváltozást ( $\Delta_{mic}S$ ). A micellaképződés az entalpia- és az entrópiatag által is kedvezményezett folyamat és mindkettő hőmérsékletfüggése jelentős. Az entalpia/entrópia kompenzáció eredményeképpen azonban a szabadentalpiaváltozás hőmérsékletfüggésének mértéke csekély. A cmc hőmérsékletfüggésének ismeretében számítottam a van't Hoff entalpiákat ( $\Delta_{mic}H_{vH}$ ), melyek  $\alpha=1$  fennállása esetén jól egyeznek a kaloriméterrel mért értékekkel. A DMEB tenzidet felhasználtam hidrofil nátrium montmorillonit agyagásvány organofilizálásához. Az ioncserével előállított organokomplex (DME-M) TOC (Total Organic Carbon) analízissel meghatározott tenzidtartalma 0.67 mmol/g. Ez az érték kisebb, mint a Süd-Chemie cég által megadott 0.90-1.0 mmol/g kationcsere kapacitás, aminek magyarázata, hogy a montmorillonitnak nem minden kationcsere pozíciója hozzáférhető a DMEB nagy térigényű fejcsoportja számára.

Röntgendiffrakciós mérések alapján meghatároztam az organokomplex duzzadásának mértékét (bázislaptávolságok) különböző polaritású szerves folyadékokban. Az organokomplex felületének hidrofil/hidrofób mozaikszerkezete következtében az

interlamelláris expanszió mértéke a közepes polaritású toluolban nagyobb, mint az ennél kisebb (n-hexán) ill. nagyobb (etanol, tetrahydrofuran) polaritású közegekben. A DMEB királis tenzid aktív és szelektív katalizátornak bizonyult homogén és heterogén katalitikus reakciókban egyaránt, mint például benzaldehidnek dietilcinkkel történt enantioszelektív alkilálási reakciójában [Á. Mastalir, Z. Király, Catal. Commun. 9 (2008) 1404].

ESI-MS módszerrel,  $\text{Na}^+$  és  $\text{K}^+$  kationizációval meghatároztam az  $\alpha,\alpha'$ -[2,4,7,9-tetrametil-5-decil-4,7-diil]bisz[ $\omega$ -hidroxil-poli(oxietilén)] (Surfynol 465, S465) gemini típusú nemionos tenzid molekulatömeg eloszlását, A számszerinti átlag ( $M_N$ ) 698 Da illetve 702 Da értéknek adódott, a polidiszperzitás index  $PD=1.03$ . Megállapítottam továbbá, hogy a S465 tenzid etilénoxid szegmenseinek száma átlagosan  $11.4 = (702 - 202) / 44$ .

Az EOR (enchanced oil recovery, harmadlagos kőolajkiszorítási folyamat) szempontjai alapján tanulmányoztam az S465 tenzid micellaképződését titrációs mikroklorimetriás mérésekkel desztillált vízben, alifás alkoholok (n-propanol, n-butanol, n-pentanol és n-hexanol) és karbamid jelenlétében, a 288-348 K hőmérséklet tartományban. Az általam vizsgált S465 sarzs cmc értéke desztillált vízben 298 K hőmérsékleten 10.5 mM. A 298-348 K tartományban a hőmérséklet emelkedésével a cmc 10.5 mM értékről 4.8 mM értékig csökken. 40 mM koncentrációban az n-propanol és az n-butanol érdemben nem változtatta meg a cmc-t. Az n-pentanol kismértékben – 9.65 mM –, az n-hexanol nagyobb mértékben – 5.85 mM – csökkentette azt. Azonos koncentráció esetén tehát a lánchossz növekedésével csökken a cmc.

40 mM n-pentanol jelenlétében 9.65 mM értékről 4.28 mM-ra, 20 mM n-hexanol jelenlétében pedig 7.81 mM értékről 3.7 mM-ra csökken az S465 cmc-je a 298-328 K tartományban. A hőmérséklet emelkedésével tehát a cmc -a nemionos tenzidekre jellemzően csökken.

A 10-50 mM koncentráció tartományban n-pentanol hozzáadása esetén a cmc 10.35 mM-ról 8.14 mM-ra csökken, n-hexanol hozzáadásakor a cmc értéke nagyobb mértékben, 8.84 mM-ról 4.72 mM-ra csökken. Azonos lánchossz esetén az alkohol koncentrációjának növekedésével csökken a cmc.

A víz szerkezetét törő (structure-breaker) karbamid már 0.1 M koncentrációban 11 mM fölé emeli a cmc-t, mely a karbamid koncentrációjának növekedésével (0.1-5 M) nagymértékben, lineárisan 20.72 mM értékre növekszik. Az 5 M karbamid jelenlétében kapott eredmény több mint kétszerese az adalékot nem tartalmazó, desztillált vízben nyert cmc értéknek és a hőmérséklet növelésével 20.72 mM-ról 10.57 mM-ra csökken a hőmérséklet emelkedésével (298-348 K).

Az entalpogramok kiértékelése alapján meghatároztam a kritikus micellaképződési koncentrációt és a micellaképződést kísérő entalpiaváltozást ( $\Delta_{\text{mic}}H$ ). A cmc ismeretében számítottam a micellaképződés szabadentalpia változását ( $\Delta_{\text{mic}}G$ ), majd  $\Delta_{\text{mic}}H$  és  $\Delta_{\text{mic}}G$  ismeretében az entrópiatagot ( $T\Delta_{\text{mic}}S$ ). A cmc hőmérsékletfüggésének ismeretében számítottam van't Hoff entalpiákat ( $\Delta_{\text{mic}}H_{\text{vH}}$ ).

A S465 micellaképződése desztillált vízben és karbamid jelenlétében, 40 mM n-pentanol és 20 mM n-hexanol jelenlétében a 298-328 K tartományban endoterm, a folyamat entrópiakontrollált és  $\Delta_{\text{mic}}H$  csökken a hőmérséklet emelkedésével. Az entalpia/entrópia kompenzáció miatt csak kismértékű csökkenés tapasztalható a szabadentalpia hőmérsékletfüggésében.

A titrációs mikrokolorimetriás cmc hőmérsékletfüggéséből számolt van't Hoff entalpiaértékek desztillált víz és karbamid esetén nagyon jó egyezésben vannak a kalorimetriásan mért értékekkel, mely azt az elméletet támasztja alá, hogy a karbamid nem épül be a micellákba. Megtöri a tenzidmolekulákat körülvevő víz hidrogénhidas szerkezetét, ezzel kedvezővé teszi az egyedi tenzidmolekulák helyzetét, és azok csak nagyobb koncentrációban fognak micellákat képezni. n-Pentanol esetében viszont a mért és a számolt entalpiák közötti eltérés szignifikáns. Az eltérés n-hexanol jelenlétében tovább nő. Az eltérés oka, hogy a kotenzidek beépülnek micellákba. Az adalékanyagok beépülésének mértéke egyre növeli a mért és a számított entalpiaértékek közötti eltérést.

ESI-MS módszerrel meghatároztam a MOL Nyrt. megbízásából a Pannon Egyetem laboratóriumaiban szintetizált bisz(4-(2-dodecil)benzol-szulfonát)-Jeffamin só (DBSJ) anionos gemini tenzid molekulatömeg eloszlását és polidiszperzitását. Kimutattam, hogy a 883 Da átlagos molekulatömegű tenzidben az alkiláncok szénatomszáma 10-13, súlyozott átlaguk 12.0. A tenzidmonomereket összekötő poli-propilénoxid (PPO) egységek száma 1-5, melyek súlyozott átlaga 2.7.

Konduktometriás és titrációs mikrokolorimetriás mérésekkel meghatároztam a DBSJ cmc értékeit a 288-348 K tartományban. A két módszerrel kapott eredmények igen jó egyezésben állnak egymással. A hőmérséklet emelkedésével a cmc 0.060 mM-ról 0.118 mM-ra nő. Ez a tendencia az ionos tenzidek asszociációs hajlamának hőmérsékletfüggését tükrözi vissza. A DBSJ cmc-je egy nagyságrenddel kisebb, mint az analóg monomer tenzidek (decil- és dodecil-benzol-szulfonát) cmc-je.

A DBSJ micellaképződése 288.5 K-en atermikus, tisztán entrópia kontrollált folyamat. E karakterisztikus hőmérséklet alatt  $\Delta_{\text{mic}}H > 0$ , a folyamat endoterm, fölötte pedig  $\Delta_{\text{mic}}H < 0$ ,



a folyamat exoterm, az aggregáció az entrópia és az entalpia tag által is kedvezményezett. A hidrofób effektus hőmérsékletfüggése által okozott entalpia/entrópia kompenzációnak köszönhetően a szabadentalpia tag (negatív) széles hőmérséklettartományban is csak kis mértékben változik.

A közvetlenül, titrációs mikrokalorimetriával meghatározott entalpiák ( $\Delta_{\text{mic}}H$ ) és a cmc hőmérsékletfüggéséből számolt van't Hoff entalpiák ( $\Delta_{\text{mic}}H_{\text{vH}}$ ) jó egyezésben állnak egymással.

Összeállítottam egy UV és törésmutatómérő detektorokat tartalmazó frontális adszorpciós oszlopkromatográfiás mérőrendszert (nagyhatékonyságú folyadékkromatográf, HPLC). A mérőrendszerrel kidolgoztam egy módszert, amellyel folyamatos üzemmódban, áramló rendszerben tanulmányozhattam tenzidoldatok szilárd/folyadék határfelületi adszorpcióját, retencióját, ill. dinamikus deszorpcióját, vízzel történő elúcióját a MOL Magyar Olaj- és Gázipari Nyrt. EOR eljárásai szempontjából fontos adszorbensen, Algyői homokkő oszloptölteten. A kidolgozott módszerrel az EOR kísérletek kiszorítási vizsgálatait modelleztem laboratóriumi körülmények között.

Meghatároztam a DBSJ adszorpciós izotermáját vízből algyői homokkővön, melynek platója 3.43 mg/g. Ez összemérhető a megfelelő tenzidhomológok (nátrium-decil-benzol-szulfonát, NaDeBS, illetve nátrium-dodecil-benzol-szulfonát, NaDBS) Bentheim homokkővön [N.M. van Os, G. Haandrikman, Langmuir 3 (1987) 1051], illetve Fontainebleau-i homokkővön [J. Rouquerol, S. Partyka, J. Chem. Tech. Biotechnol. 31 (1981) 584] mért adszorpciós kapacitásával. Nagyobb molekulamérete miatt azonban a DBSJ adszorpciós kapacitása kisebb. Az adszorpció reverzibilisnek bizonyult.

Tanulmányoztam keveréktenzidek adszorpcióját is, mely keverékek fő komponense a DBSJ. A fő komponens mellett az oldat Jeffamin D230 sót, NP-10-t (nonilfenol-poliglikoléter) ill. kókuszDEA-t (kókuszsav-dietanolamin) tartalmazott. Arra az eredményre jutottam, hogy ezen komponensek (áldozati ágensek) csökkentik a DBSJ adszorpcióját. A plató értéke rendre 1.83, 1.87 és 2.36 mg/g.

Vizgáltam a DBSJ adszorpciós kapacitásának ( $n_{\text{max}}^s$ ) változását polimerek jelenlétében is, mely polietilén-glikol (PEG 20,000) esetén 1.73 mg/g, polivinilalkohol (PVA 20,000) esetén 1.79 mg/g értéknek adódott. A PEG és a PVA tehát majdnem a felére csökkentette a DBSJ adszorpcióját.

A kidolgozott mérési módszerrel tanulmányoztam több tucat, a MOL Nyrt. laboratóriumaiban szintetizált tenzid dinamikus adszorpcióját ill. dinamikus deszorpcióját.

Összeállítottam egy szakaszos, de nagy frekvenciájú mintavétellel működő, tömegspektrométert (MS) tartalmazó adszorpciós oszlopkromatográfiás mérőrendszert (LC-MS), mellyel az áramlási frontokat egyszerre négy csatornán, polidiszperz minták esetén is a komponensekre nézve specifikusan tudtam detektálni pozitív és negatív ionizáció mellett egyaránt.

Megállapítottam, hogy a DBSJ decil és undecil homológjainak adszorpciója viszonylag csekély és közel reverzibilis. Az adszorpciós affinitás  $C13 > C12 > C11 > C10$  sorrendben csökken: a DBSJ polidiszperz cocogem tenzid komponenseinek adszorpciója annál nagyobb, minél hosszabb a tenzid felületaktív alkil-benzol-szulfonát csoportjának szénlánc. A C10 és C11 benzol-szulfonát homológok deszorpciója normál viselkedést mutat, a C12 és C13 láncok deszorpciója viszont késleltetett: az elúció során e komponensek koncentrációja a C10 és C11 komponensek leszorítása során az oszloptölteten megnő, először tovább dúsulnak a felületen majd ezt követően vízzel eluálhatóak. Az áttörési frontok  $-(PO)_n$ -polipropilén oxid spacer szerinti vizsgálata során megállapítottam, hogy a polidiszperz tenzid adszorpciójának mértéke nem, vagy csak kis mértékben függ a spacer csoport hosszúságától.

A párhuzamosan detektált áttörési görbék analízisére kidolgozott módszerrel csak kvalitatív információt kaptam. Kvantitatív eredményekhez meg kellene határozni a mérőrendszer pontos holtterefogatát, ami eddig még nem sikerült. A kapott áttörési frontok menete alapján azonban kijelenthető, hogy a polidiszperz DBSJ tenzid komponensek adszorpciójának mértéke a felületaktivitásért felelős alkil-benzol-szulfonátok alkilláncának hosszúságával nagymértékben növekszik. A kisebb alkillánc hosszúságú specieszek elúciója során a nagyobb alkillánc hosszúságú specieszek feldúsulnak az oszlopon, mielőtt azokat a víz lemossa az adszorbens felületéről. A kőolajleszorítás, ill. az olaj emulzió formájában történő stabilizálásának szempontjából ezeknek a kvalitatív megállapításoknak is fontos szerepe lehet.

## 6. Irodalomjegyzék

- [1] T. Cosgrove (Ed.) Colloid Science: Principles, Methods and Applications, Surfactants Aggregation and Adsorption at Interfaces, Wiley-Blackwell, 2005.
- [2] <http://www.sdahq.org/cleaning/history/index.cfm>
- [3] [http://papalex.hu/index.php?option=com\\_content&view=article&id=60&Itemid=76](http://papalex.hu/index.php?option=com_content&view=article&id=60&Itemid=76)
- [4] Szántó Ferenc: A kolloidkémia alapjai, Gondolat Könyvkiadó, Budapest 1987.
- [5] Juhász Éva, Lelkes-Erős M., Felületaktív anyagok zsebkönyve, Műszaki Könyvkiadó, Budapest 1979.
- [6] R. J. Hunter, Foundations of Colloid Science. Vol. I., Clarendon Press, Oxford 1989.
- [7] L. Yan-Yeung, Current Opinion in Colloid and Interface Sci. 7 (2002) 267
- [8] J. Schneider, C. Messerschmidt, A. Schulz et al., Langmuir 16 (2000) 84575
- [9] T. Gilanyi, R. Meszaros, I. Varga, Langmuir 16 (2000) 3200
- [10] M. Blanzat, S. Massip, V. Speziale, E. Perez, I. Rico-Lattes, Langmuir 17 (2001) 3512
- [11] R. D. Koehler, S. R. Raghavan, E. W. Kaler, J. Phys. Chem. B 104 (2000) 11053
- [12] J. Y. Shin, N. L. Abbott, Langmuir 15 (1999) 4404
- [13] L. I. Jong, N. L. Abbott, Langmuir 14 (1998) 2235
- [14] N. Aydogan, C. A. Rosslee, N. L. Abbott, Coll. Surf. A 201 (2002) 101
- [15] S. A. Miller, E. Kim, D. H. Gray, D. L. Gin, Angew. Chem. Int. Edit. 38 (1999) 3022
- [16] Y. Chevalier, Current Op. 7 (2002) 3
- [17] H. Zepik, E. Shavit, M. Tang et al., Science 295 (2002) 1266
- [18] J. Bella, S. Borocci, G. Mancini, Langmuir 15 (1999) 8025
- [19] F. Ceccacci, M. Diociaiuti, L. Galantini, G. Mancini, P. Mencarelli, A. Scripioni, C. Villani, Org. Lett. 6 (2006) 1565
- [20] Y. M. Zhang, W. Wu, Tetrahedron Asymm. 8 (1997) 2723
- [21] S. I. Goldberg, N. Baba, R. L. Green, J. Am. Chem. Soc. 100 (1978) 6768
- [22] T. Yokoi, Y. Yamataka, Y. Ara, S. Sato, Y. Kubota, T. Tatsumi, Microporous and Mesoporous Materials 103 (2007) 20
- [23] T. A. Davidson, K. Mondal, X. Yang, Colloid and Interface Sci. 276 (2004) 498
- [24] A. G. Peterson, E. S. Ahuja, J. P. Foley, J. Chromatogr. B. 683 (1996) 15
- [25] S. Terabe, K. Otsuka, K. Ichikawa, A. Tsuchiya, T. Ando, Anal. Chem. 56 (1984) 111
- [26] A. Dobashi, T. Ono, S. Hara, J. Yamaguchi, J. Chromatogr. 480 (1989) 413
- [27] G. Gübitz, M.G. Schmid, Electrophoresis 21 (2000) 4112
- [28] J. Tarus, A. A. Shamsi, K. Morris, R. A. Agbaria, I. M. Warner, Langmuir 19 (2003) 7173
- [29] K. Kurata, J. Ono, A. Dobashi, J. Chromatogr. A 1080 (2005) 140
- [30] H. J. Li, H. Y. Tian, Y. J. Chen, D. Wang, C. J. Li, J. Chem. Res. 3 (2003) 153
- [31] S. Roy, D. Das, A. Dasgupta, R. N. Mitra, P. K. Das, Langmuir 21 (2005) 10398
- [32] F. M. Menger, J. S. Keiper, Angew. Chem. Int. Ed. 39 (2000) 1906
- [33] R. Zana, J. Xia (Eds.), Gemini surfactants. Synthesis, interfacial and solution-phase behavior, and applications. Surfactant Science Series, Vol. 117. Marcel Dekker, New York 2005.
- [34] M. J. Rosen, Gemini Surfactants – Properties of surfactant molecules with two hydrophilic groups and two hydrophobic groups. Vol. 113. In Cosmetics, Toiletries Magazine 1998.
- [35] S. Medina, Chemical Eng. 103 (1996) 82
- [36] S. K. Hait, S. P. Moulik, Current Sci. 82 (2002) 9
- [37] R. Zana, Advances in Colloid and Interface Sci. 97 (2002) 205
- [38] R. Zana, M. Berraou, R. Rueff, Langmuir 7 (1991) 1072
- [39] K. Tsubone, T. Ogawa, K. Mimura, J. Surfactants and Detergents 6 (2003) 39
- [40] C. Tanford: The hydrophobic effect: Formation of micelles and biological membranes. Wiley, New York 1980.
- [41] W. Blokzijl, J. B. F. N. Engberts, Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 32 (1993) 1545
- [42] C. F. J. Faul, M. Antonietti, Adv. Mater. 15 (2003) 673.
- [43] R. J. Hunter: Foundations of Colloid Science. Vol. I., Clarendon Press, Oxford 1989.
- [44] M. J. Rosen: Surfactants and Interfacial Phenomena, Wiley, New York 1989.
- [45] A. K. Chattopadhyay, K. L. Mittal: Surfactants in Solution Surfactant Science Series; V. 64 Marcel Dekker, New York 1996.
- [46] T. Mehrian, A. de Kreizer, A. Korteweg, A. Lyklema, Coll. Surf. 71 (1993) 255
- [47] J. J. H. Nusselder, J. B. F. N. Engberts, Colloid and Interface Sci. 148 (1992) 653
- [48] A. B. Páhi, D. Varga, Z. Király, Á. Mastalir, Coll. Surf. A 319 (2008) 77
- [49] S. Paula, W. Süss, J. Tuchtenhagen, A. Blume, J. Phys. Chem. 99 (1995) 11742.
- [50] Th. F. Tadros: Surfactants, Academic Press, London 1984.

- [51] Z. Király, I. Dékány, *Colloid and Interface Sci.* 242 (2001) 214
- [52] H. S. Frank, M. W. Ewans, *J. Chem. Phys.* 13 (1945) 507
- [53] G. Nemethy, H. A. Scheraga, *J. Phys. Chem.* 66 (1962) 1773
- [54] G. Némethy, H. A. Scheraga, *J. Chem. Phys.* 36 (1962) 3382
- [55] Z. Király, in *Thermal Behavior of Dispersed Systems* (N. Garti, Ed.), Marcel Dekker, New York 2001.
- [56] A. Chatterjee, S. Maiti, S. K. Sanyal, S. P. Moulik, *Langmuir* 18 (2002) 2998
- [57] A. Chatterjee, S. P. Moulik, S. K. Sanyal, B. K. Mishra, P. M. Puri, *J. Phys. Chem. B* 105 (2001) 12823
- [58] N. Jiang, P. Li, Y. Wang, J. Wang, R. K. Thomas, *Colloid and Interface Sci.* 286 (2005) 755
- [59] S. Shimizu, R. P. Paulo Augusto, O.A. El Soud, *Langmuir* 20 (2004) 9551
- [60] A. B. Páhi, Z. Király, Á. Mastalir, J. Dudás, S. Puskás, Á. Vágó, *J. Phys. Chem. B* 112 (2008) 15320
- [61] Z. Király, I. Dékány, *Colloid and Polymer Sci.* 266 (1988) 663
- [62] J. Kipling, *Adsorption from Solutions of Non-Electrolytes*. Academic Press, New York 1965.
- [63] S. C. Sharma, T. Jr. Fort, *Colloid and Interface Sci.* 43 (1973) 36
- [64] D. N. Furlong, J. R. Aston, *Colloids and Surfaces* 4 (1981) 121
- [65] Z. Király, I. Dékány, *Progr. Colloid and Polymer Sci.* 83 (1990) 68
- [66] H. L. Wang, J. L. Duda, C. J. Radke, *Colloid and Interface Sci.* 66 (1978) 153
- [67] F. Riedo, E. sz. Kováts, *J. Chromatogr* 239 (1982) 1
- [68] F. Köster, G. H. Findenegg, *J. Chromatogr* 15 (1982) 743
- [69] C. H. Giles, A. P. D'Silva, I. A. Easton, *J. Colloid and Interface Sci.* 47 (1974) 766
- [70] Z. Király, R. H. K. Börner, G. H. Findenegg *Langmuir* 13 (1997) 3308
- [71] Z. Király, G. H. Findenegg, *J. Phys. Chem.* 102 (1998) 1203
- [72] Z. Király, G. H. Findenegg, *Langmuir* 16 (2000) 8842
- [73] S. Manne, H. E. Gaub, *Science* 270 (1995) 1480
- [74] H. N. Patrick, G. G. Warr, S. Manne, I. Aksay, *Langmuir* 13 (1997) 4349
- [75] S. Manne, *Progr. Colloid and Polymer Sci.* 103 (1997) 226.
- [76] R. E. Lamont, W. A. Ducker, *J. Am. Chem. Soc.* 120 (1998) 7602
- [77] W. A. Ducker, E. J. Wanless, *Langmuir* 15 (1999) 160
- [78] J. L. Wolgelmuth, R. K. Workman, S. Manne, *Langmuir* 16 (2000) 3077
- [79] R. Atkin, V. S. J. Craig, E. J. Wanless, S. Biggs, *Adv. Colloid Interface Sci.* 103 (2003) 219
- [80] S. Manne, T. E. Schäffer, Q. Huo, P. K. Hansma, D. E. Morse, G. D. Stucky, I. A. Aksay, *Langmuir* 13 (1997) 6382
- [81] W. A. Ducker, E. J. Wanless, *Langmuir* 15 (1999) 160
- [82] Burger Kálmán: *Az analitikai kémia alapjai: Kémiai és műszeres elemzés*, Semmelweis Kiadó, Budapest 1999.
- [83] J. J. Thomson, *Phil. Mag.* 21 (1911) 225
- [84] Balla József: *Tömegspektrometria, egyetemi jegyzet*
- [85] Fekete Jenő: *Folyadékkromatográfia elmélete és gyakorlata*, Edison House Kft., Budapest 2006.
- [86] R. E. Ardrey *Liquid Chromatography–Mass Spectrometry: An Introduction*, John Wiley & Sons, 2003.
- [87] Szepes László: *A kromatográfia és rokon elválasztási módszerek története és fejlesztése Magyarországon*, Edison House Kft., Budapest 2007.
- [88] A. Taheri-Kafrani, AK Bordbar, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 98 (2009) 567
- [89] Z. Király, G. H. Findenegg, E. Klumpp, H. Schlimper, I. Dékány, *Langmuir* 17 (2001) 2420
- [90] A. Bunke, Th. Jira, Th. Beyrich, *Pharmazie* 52 (1997) 762
- [91] S. Roy, D. Khatua, *J. Chromatogr. A* 1048 (2004) 127
- [92] S. Fireman-Shores, I. Popov, I.D. Avnir, S. Marx, *J. Am. Chem. Soc.* 127 (2005) 2650
- [93] S. Colonna, A. Re, *J. Chem. Soc. Perkin I* (1981) 547
- [94] W. Wu, Y. Zhang, *Tetrahedron Asymm.* 9 (1998) 1441
- [95] P. A. Chaloner, S.A.R. Perera, *Tetrahedron Lett.* 28 (1987) 3013
- [96] J. Naslund, C. J. Welch, *Tetrahedron Asymm* 2 (1991) 1123
- [97] D. W. L. Sung, P. Hodge, P.W. Stratford, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I* (1999) 1463
- [98] S. Abramson, M. Laspéras, A. Galarneau, D. Desplantier-Giscard, D. Brunel, *Chem. Commun.* (2000) 1773
- [99] J. Oremusová, O. Greksáková, *Tenside Surfactants Detergents* 40 (2003) 90
- [100] S. Roy, D. Khatua, J. Dey, *Colloid and Interface Sci.* 292 (2005) 255.
- [101] Dinya Zoltán: *Szerves Tömegspektrometria* DE Kossuth Egyetemi Kiadó, Debrecen 2001.
- [102] Tóth Gábor, Balázs Barbara: *Szerves vegyületek szerkezetfelderítése* Műegyetemi Kiadó, Budapest 2005.
- [103] T. Gilányi, *Colloid and Interface Sci.* 78 (1988) 641
- [104] E. D. Goddard, G. C. Benson, *Canadian J. Chem.* 37 (1957) 986
- [105] R. Zana, *Colloid and Interface Sci.* 78 (1980) 330

- [106] P. Carpena; J. Aguiar, P. Bernaola-Galván, C. Carnero Ruiz, *Langmuir* 18 (2002) 6054
- [107] E. Físcaro, C. Compari, E. Duce, M. Biemmi, M. Peroni, A. Braibanti, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 10 (2008) 3903
- [108] G. B. Ray, I. Chakraborty, S. Ghosh, S. P. Moulik, R. Palepu, *Langmuir* 21 (2005) 10958
- [109] D. N. Eggenberger, H. J. Harwood, *J. Am. Chem. Soc.* 73 (1951) 3353
- [110] Y. Moroi, R. Matura, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 61 (1988) 333
- [111] T. W. Davey, W. A. Ducker, A. R. Hayman, J. Simpson, *Langmuir* 14 (1998) 3210
- [112] N. M. Van Os, J. R. Haak, L. A. M. Rupert, *Physico-Chemical Properties of Selected Anionic, Cationic and Nonionic Surfactants*, Elsevier, Amsterdam 1993.
- [113] M. T. Bashford, E. M. Woolley, *J. Phys. Chem.* 89 (1985) 3173
- [114] Némecz Ernő: Agyagásványok, Akadémiai Kiadó, Budapest 1973
- [115] Dékány Imre: Folyadékadszorpció és imerziós nedvesedés hidrofil/hidrofób felületen. A kémia újabb eredményei 76, Akadémiai Kiadó, Budapest 1993.
- [116] I. Dékány, F. Szántó, L.G. Nagy, *Colloid and Interface Sci.* 109 (1986) 376
- [117] I. Dékány, F. Szántó, A. Weiss, G. Lagaly, *Ber. Bunsen. J. Phys. Chem.* 90 (1986) 427
- [118] I. Dékány, A. Farkas, Z. Király, E. Klumpp, H. D. Narres, *Coll. Surf.* 119 (1996) 7
- [119] Z. Király, I. Dékány, Á. Mastalir, M. Bartók, *J. Catal.* 161 (1996) 401
- [120] Á. Mastalir, F. Notheisz, Z. Király, M. Bartók, I. Dékány, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 108 (1997) 477
- [121] Z. Király, B. Veisz, Á. Mastalir, G. Köfaragó, *Langmuir* 17 (2001) 5381
- [122] L. P. Meier, R. Nueesch, F. T. Madsen, *Colloid and Interface Sci.* 238 (2001) 24
- [123] B. Witthuhn, T. Pernyeszi, P. Klauth, H. Vereecken, E. Klumpp, *Colloids Surf. A* 265 (2005) 81
- [124] Á. Mastalir, Z. Király, *Catal. Commun.* 9 (2008) 1404
- [125] Surfynol additives for natural rubber latex dipping processes, Air Products, Pub. No. 120-9616
- [126] Troubleshooting agents for aqueous systems, Air Products, Pub. No. 120-9624
- [127] Acetylenic-based surfactants, Air Products, Pub. No. 120-9732
- [128] Surfynol 400 series surfactants, Air Products, Pub. No. 120-9822
- [129] P. P. Wickramanayake, W. A. Aue, *Can. J. Chem.* 64 (1986) 470
- [130] R. Krishnan, R. Sprycha, *Coll. Surf. A* 149 (1999) 355
- [131] S. Sato, K. Toda, S. Oniki, *Colloid and Interface Sci.* 218 (1999) 504
- [132] A. Navarro, J. R. Alcock, R. W. Whatmore, *J. European Ceramic Soc.* 24 (2004) 1073
- [133] S. Sato, H. Kishimoto, *Bull. Chem. Soc. Japan* 58 (1985) 282
- [134] S. Sato, *J. Phys. Chem.* 93 (1989) 4829
- [135] Surfynol 400 series surfactants, Air Products, Pub. No. 120-9822
- [136] J. K. Ferri, K. J. Stebe, *Coll. Surf. A* 156 (1999) 567
- [137] S. Sato, H. Kishimoto, *Colloid and Interface Sci.* 123 (1988) 216
- [138] S. Sato, H. Kishimoto, *Colloid and Interface Sci.* 126 (1988) 108
- [139] D. M. Parees, S. D. Hanton, P. A. C. Clark, A. A. Willcox, *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* 9 (1998) 282
- [140] H. Cheng, P. A. C. Clark, S. D. Hanton, *J. Phys. Chem. A* 104 (2000) 2641
- [141] S. D. Hanton, D. M. Parees, J. Zweigenbaum, *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* 17 (2006) 453
- [142] M. P. Nieh, S. K. Kumar, R. H. Fernando, R. H. Colby, J. Katsaras, *Langmuir* 20 (2004) 9061
- [143] A. B. Páhi, Z. Király, S. Puskás, *Coll Surf A: Physicochem. Eng. Aspects*, 345 (2009) 13
- [144] B. Andersson, G. Olofsson, *J. Chem. Soc., Faraday Transact.* 184 (1988) 4087
- [145] M. Aratono, A. Ohta, N. Ikeda, A. Matsubara, K. Motomura, T. Takiue, *J. Phys. Chem. B* 101 (1997) 3535
- [146] J. R. Horn, D. Russel, E. A. Lewis, K. P. Murphy, *Biochemistry* 40 (2001) 1774
- [147] M. J. Schick, *J. Coll. Sci.* 17 (1962) 801
- [148] M. J. Schick, S M Atlas, F R Eirich, *J. Phys. Chem.* 66 (1962) 1326
- [149] K. Shinoda, *J. Phys. Chem.* 58 (1954) 1136
- [150] H. Singh, S. Swarup, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 51 (1978) 1534
- [151] E. Abuin, E. Lissi, R. Nunez, A. Olea, *Langmuir* 5 (1989) 753
- [152] P K Misra, B K Mishra, G B Behera, *Coll. Surf.* 57 (1991) 1
- [153] I. Johnson, G. Olofsson, M. Landgren, B. Jönsson, *J. Chem. Soc. Faraday. Trans. 1* 85 (1989) 4211
- [154] N M Van Os, G J Daane, G Handrikman, *J Coll Interface Sci* 141 (1991) 109
- [155] N. Nishikido, Y. Moroi, H. Uehara, R. Matuura, *Bull Chem Soc Jpn* 47 (1974) 2634
- [156] D. G. Marangoni, Kwak J C T, *Langmuir* 7 (1991) 2083
- [157] D. G. Marangoni, A. P. Rodenhiser, J. M. Thomas, J. C. T. Kwak, *Am. Chem. Soc. Symp. Ser.* 45 (1992) 194
- [158] D. G. Marangoni, A. P. Rodenhiser, J. M. Thomas, J. C. T. Kwak, *Langmuir* 9 (1993) 438
- [159] P. Becher, *J. Coll. Sci.* 20 (1965) 728
- [160] A. Ray, G. Nemethy, *J. Phys. Chem.* 75 (1971) 809

- [161] F. A. Green, *Colloid and Interface Sci.* 41 (1972) 124
- [162] I. V. Rao, E. Ruckenstein, *Colloid and Interface Sci.* 113 (1986) 375
- [163] R. Zana, M. J. Eljebbari, *J. Phys. Chem.* 97 (1993) 11134
- [164] R. Zana, *Adv. Colloid and Interface Sci.* 57 (1995) 1
- [165] B. D. Flockhart, *J. Coll. Sci.* 12 (1957) 557
- [166] K. Shinoda, T. Nakagawa, B. Tamamushi, T. Isemura: „Colloidal Surfactants”, Academic Press, New York 1963.
- [167] K. Kalyanasundaram, J. K. Thoma, *J. Am. Chem. Soc.* 99 (1977) 2039
- [168] R. Zana, in R. Zana (Ed.), *Surfactant Solutions: New Methods of Investigation*. Marcel Dekker, New York 1987.
- [169] R. Zana, B. Michels, *J. Phys. Chem.* 93 (1989) 2643
- [170] J.-F. Bodet, H T Davis, L E Scriven, W Miller, *Langmuir* 4 (1988) 455
- [171] *Solubility Data Series*, Vol 15. Alcohols with water, IUPAC, Pergamon Press, 1984.
- [172] S. P. Moulik; R. Palepu, *Langmuir* 21 (2005) 10958
- [173] M. J. Schick, *J. Phys. Chem.* 68 (1964) 3585
- [174] M. J. Schick, A. H. Gilbert, *J. Coll. Sci.* 20 (1965) 464
- [175] O. Enea, J. Jolicœur, *J. Phys. Chem.* 86 (1982) 3870
- [176] F. Franks in *Water, A Comprehensive Treatise*, Plenum Press, New York, 1978.
- [177] H. S. Franks, F J Franks, *J. Phys. Chem.* 48 (1968) 4746
- [178] P. Joos, G. Serrien, *Colloid and Interface Sci.* 127 (1989) 97
- [179] H. J. Y. El-Aila, *J. Surfactants and Detergents*, 8 (2005) 165
- [180] C. C. Ruiz, *Coll. Surf. A* 147 (1999) 349
- [181] X. H. Shen, M. Belletete, G. Durocher, *J. Phys. Chem.* 101 (1997) 8212
- [182] L. G. Dias, F. H. Florenzano, W. F. Reed, M. S. Baptista, S. M. B. Souza, E. B. Alvarez, H. Chaimovich, I. M. Cuccovia, C. L. C. Amaral, C. R. Brasil, L. S. Romsted, M. J. Politi, *Langmuir* 18 (2002) 319
- [183] G. C. Kresheck, *J. Phys. Chem. B* 102 (1998) 6596
- [184] S. K. Hait, S. P. Moulik, R. Palepu, *Langmuir* 18 (2002) 2471
- [185] A. Chatterjee, S. P. Moulik, S. K. Sanzal, B. K. Mishra, P. M. Puri, *J. Phys. Chem. B* 110 (2006) 9815
- [186] J. A. Yopps, D.W. Fuerstenau, *J. Coll. Sci.* 19 (1964) 61
- [187] R. D. Swisher, *J. Water Pollut. Control Fed.* 35 (1963) 877
- [188] T. W. Healy, D.W. Fuerstenau, *International Journal of Mineral Processing*: 72 (2003) 3
- [189] H. S. Hanna, *Soc. of Petroleum Eng. Journal*, 19 (1979) 221
- [190] S. P. Trushenski, D. L. Dauben, D. R. Parrish, *Soc. Pet. Eng. J.* 14 (1974) 633
- [191] P. Somasundaran, T. W. Healy, D. W. Fuerstenau, *J. Phys. Chem.* 68 (1964) 3S62
- [192] H. S. Hanna, P. Somasundaran: "Physico-Chemical Aspects of Adsorption at Solid/Liquid Interfaces, II. Mahogany Sulfonate/Berea Sandstone, Kaolinite," *Improved Oil Recovery by Surfactant and Polymer Flooding*, Academic Press Inc., New York City 1977
- [193] N. M. van Os, G. Haandrikman, *Langmuir* 3 (1987) 1051
- [194] J. Rouquerol, S. Partyka, *J. Chem. Tech. Biotechnol.* 31 (1981) 584
- [195] P. Somasundaran, in P. Somasundaran (Ed.), *Beneficiation of Mineral Fines*, AIME, New York, 1979.
- [196] P. Somasundaran, L.T. Lee, *Sep. Sci. Technol.* 16 (1981) 1475
- [197] P. Somasundaran and B.M. Moudgil in *Macromolecular Solutions*, Pergamon, New York, 1982.
- [198] A Study of Polymer/Surfactant Interaction at the Mineral/Solution Interface," (with J. Cleverdon), *Coll. Surf.* 13 (1985) 73
- [199] P. Somasundaran, *Surfactant/ Polymer Interactions with Solid*," in *Konference in Mineral Teknik*, Lulea, (2000).
- [200] A. J. Gellman, K. R. Paserba, N. Vaidyanathan, *J. Molecular Catal. A: Chemical* 228 (2005) 67
- [201] P. Trens, R. Denoyel, *Langmuir* 9 (1993) 519
- [202] B. R. Postmus, F. A. M. Leermakers, L K. Koopal, A. Martien, C. Stuart, *Langmuir* 23 (2007) 5532
- [203] Hunyadi László: A logisztikus függvény és a logisztikus eloszlás, *Statisztikai Szemle* (2004) 10.

## 7. Summary

The ESI-MS spectrum of the cationic chiral surfactant (1*R*,2*S*)-(-)-*N*-dodecyl-*N*-methylephedrinium bromide (DMEB) was determined at positive polarization. The base peak of the molecule is situated at 348.3 Da. The ionization is accompanied by the rupture of several bonds in the molecular ion and the resulting benzyl cation links two fragments formed by the elimination of H<sup>+</sup> from the quasi-molecular ion which appears in the mass spectrum at  $m/z=775.59$ .

DMEB micelle formation was investigated by titration microcalorimetry and conductometry in the temperature range 288-328 K. The cmc values determined by these methods proved to be in good agreement; they increase through a shallow minimum with increasing temperature in the concentration range 4.05–5.25 mM. The point of intersection of the solubility and the cmc versus T curves is situated at 280 K. This point is defined as the Krafft temperature of DMEB.

The results of the conductometric measurements enabled me to calculate the apparent degree of dissociation,  $\alpha_{app}$ , which increases exponentially from 0.33 to 0.49 as the temperature is raised from 290 to 328 K.

The temperature dependence of the calorimetric enthalpy data ( $\Delta_{mic}H$ ), determined by titration microcalorimetry, is linear in the temperature range studied, with a negative slope. The enthalpy changes sign at 292 K, close to the position of the minimum in the cmc versus T curve. I calculated the Gibbs free energy ( $\Delta_{mic}G$ ) from the temperature dependence of the cmc, and the entropy ( $\Delta_{mic}S$ ) from  $\Delta_{mic}H$  and  $\Delta_{mic}G$ . To a good approximation, the variations of these potential functions with T are linear. Below 292 K, the micelle formation changes from endothermic to exothermic, the process is entropically driven and opposed by enthalpy. Above this temperature, the process is favored by both enthalpy and entropy terms. The delicate balance between the change in enthalpy and the change in entropy (enthalpy/entropy compensation) results in a moderate decrease in the Gibbs free energy. The van't Hoff enthalpy data ( $\Delta_{mic}H_{vH}$ ) calculated from the temperature dependence of the cmc agree well with those measured by calorimetry at  $\alpha = 1$ .

I used the DMEB surfactant to organophilize hydrophobic sodium montmorillonite. The organocomplex dodecylmethylephedrinium montmorillonite (DME-M) produce through the cation-exchange of DMEB contains 0.67 mmol/g surfactant, as determined by total organic carbon measurements. This cation-exchange capacity is less than that (0.90-1.0

mmol/g) given by Süd-Chemie AG. The difference may be explained in that the large head group of DMEB can not reach all the cation-exchange positions of montmorillonite.

I investigated the swelling properties (basal space) of this organocomplex by means of X-ray diffraction measurements in a variety of organic solvents. Because of the hydrophilic/hydrophobic mosaic structured surface of the organocomplex, the extent of interlamellar expansion in the semi-polar toluene is more than that in the less polar solvent *n*-hexane or in the more polar ethanol or tetrahydrofuran. The DMEB chiral cationic surfactant proved to be an efficient and selective catalyst in homogenous and heterogenous reactions, e.g. in the enantioselective alkylation of benzenealdehydes by diethylzinc [Á. Mastalir, Z. Király, Catal. Commun. 9, 1404-1409, 2008].

ESI-MS was applied to determine the molecular weight distribution of  $\alpha,\alpha'$ -[2,4,7,9-tetramethyl-5-decyne-4,7-diyl]bis[ $\omega$ -hydroxypoly(oxyethylene)] (Surfynol 465, S465), a nonionic gemini surfactant with  $\text{Na}^+$  és  $\text{K}^+$  cationization. The number-average molecular weights ( $M_N$ ) were found to be 698 Da and 702 Da, respectively, with a polydispersity index of 1.04. The molecular weight 702 Da implies that S465 contains on average  $11.4 = (702 - 202) / 44$  ethylene oxide units.

I studied the micellization of S465 by titration microcalorimetry in distilled water and in the presence of aliphatic alcohols (*n*-propanol, *n*-butanol, *n*-pentanol and *n*-hexanol) and urea in the temperature range 288-348 K, regarding EOR (enhanced oil recovery) aspects.

The cmc value was found to be 10.5 mM at 298 K and to decrease to 4.8 mM with increasing temperature in the range 298-348 K. At 40 mM *n*-propanol and *n*-butanol did not cause any changes in the cmc values. In the presence of 40 mM *n*-pentanol or *n*-hexanol the cmc decreased to 9.56 and 5.85 mM, respectively. These results indicate that, at a given aliphatic alcohol concentration, the cmc decreases with increasing chain length.

In the presence of 40 mM *n*-pentanol or 20 mM *n*-hexanol, the cmc values decrease from 9.65 mM to 4.28 mM and from 7.81 mM to 3.7 mM, respectively, in the temperature range 298-328 K. The cmc value decreases with increasing temperature, as for nonionic surfactants.

In the *n*-pentanol or *n*-hexanol concentration range 10-50 mM, the cmc decreases from 10.35 mM to 8.14 mM and from 8.84 mM to 4.72 mM, respectively. The cmc value decreases with increasing concentration of the structure-maker *n*-pentanol or *n*-hexanol.

The structure-breaker urea increases the cmc even at a concentration of 0.1 M, which further increases up to 20.72 mM at higher concentration (0.1-5 M). This value is twice as



high as that in distilled water; it decreases to 10.57 mM with increasing temperature in the range 298–348 K.

Through the evaluation of enthalpograms, I determined the critical micellization concentrations and the enthalpies of micelle formation ( $\Delta_{\text{mic}}H$ ) of S465. I calculated the Gibbs free energy ( $\Delta_{\text{mic}}G$ ) and the van't Hoff enthalpies ( $\Delta_{\text{mic}}H_{\text{vH}}$ ) from the temperature dependence of the cmc, and the entropy ( $\Delta_{\text{mic}}S$ ) from  $\Delta_{\text{mic}}H$  and  $\Delta_{\text{mic}}G$ .

The micellization of S465 is endothermic in distilled water and in the presence of 5 M urea in the temperature range 298–328 K, and in the presence of 40 mM *n*-pentanol and 20 mM *n*-hexanol in the temperature range 298–328 K. The enthalpy/entropy compensation results in a moderate decrease in the temperature dependence of the Gibbs free energy.

The van't Hoff enthalpy data ( $\Delta_{\text{mic}}H_{\text{vH}}$ ) calculated from the temperature dependence of the cmc are in excellent agreement with those measured by calorimetry in distilled water and in the presence of urea, which indicates that urea is not incorporated in the micelles. Urea breaks the H-bonds in the surrounding iceberg structure of the surfactant molecules and makes their “single” existence energetically favorable; they will therefore form micelles at higher concentration.

In presence of *n*-pentanol, there is a significant difference in the measured and calculated enthalpies, which increases in the presence of *n*-hexanol. The reason for this difference is that the co-surfactants are built into the micelles. The additives built in most cause the greatest increases in the difference between the calculated values and the enthalpies determined by titration microcalorimetry.

ESI-MS was applied to determine the molecular weight distribution of bis(4-(2-dodecyl)benzenesulfonate)-Jeffamine Salt (DBSJ), an anionic gemini surfactant synthesized in MOL laboratories. The number-average molecular weight ( $M_N$ ) was found to be 883 Da. The polydisperse DBSJ contains decyl- to tridecyl-benzenesulfonate homologs and 1–5 PPO (polypropylene oxide) units in the spacer. The average values calculated from the relative abundances of the individual molecular ions are 12.0 and 2.7, respectively.

The cmc values of DBSJ determined by conductometry and titration microcalorimetry are in good agreement and increase from 0.060 to 0.12 mM with increasing temperature in the range 288–348 K. This tendency is typical for nonionic surfactants. The cmc of DBSJ is one order of magnitude less than that of the analogous monomer surfactants (decyl- and dodecylbenzenesulfonates).

DBSJ micelle formation is athermic at 288.5 K. Below this temperature the process is driven entropically and opposed by enthalpy ( $\Delta_{\text{mic}}H < 0$ ); above 288.5 K, both the enthalpy and entropy terms favor micelle formation ( $\Delta_{\text{mic}}H > 0$ ). The delicate balance between the change in enthalpy and the change in entropy (enthalpy/entropy compensation) results in a moderate decrease in the Gibbs free energy. The van't Hoff enthalpy data ( $\Delta_{\text{mic}}H_{\text{vH}}$ ) calculated from the temperature dependence of the cmc agree well with those measured by calorimetry. The good agreement confirms the reliability of the temperature independence of the apparent degree of dissociation.

I have constructed a continuous flow frontal analysis solid/liquid chromatograph (high-pressure liquid chromatography, HPLC), containing UV and refractive index measuring detectors. I have devised a method with which to study the S/L adsorption, retention, dynamic desorption and water-elution of surfactant solutions on Algyő sandstone, which is an important adsorbent in EOR processes. With the developed procedure, displacement experiments of EOR processes can be modeled under laboratory conditions.

I determined the adsorption isotherm of DBSJ from water on Algyő sandstone; the plateau was found at 3.43 mg/g. This value corresponds to the adsorption capacities of the appropriate surfactant homologs (sodium decylbenzenesulfonate, SDBS and sodium dodecylbenzenesulfonate, SDDBS), measured on Bentheim [N.M. van Os, G. Haandrikman, Langmuir 3 (1987) 1051] and Fontainebleau [J. Rouquerol, S. Partyka, J. Chem. Tech. Biotechnol. 31 (1981) 584] sandstone, respectively. The adsorption capacity of DBSJ is less than those of the homologs because of the higher molar mass of DBSJ. The adsorption was found to be reversible.

When I studied the adsorption of surfactant mixtures containing DBSJ as main component and Jeffamine D230 Salt, NP-10 (nonylphenyl-polyglycol ether, which contains 10 ethylene oxide groups) or cocoDEA (coco acid-diethanolamide) agent, I found that these components decrease the adsorption of DBSJ on Algyő sandstone. The plateau values are at 1.83, 1.87 and 2.36 mg/g, respectively.

The adsorption capacities of DBSJ in the presence of PEG 20,000 (polyethylene glycol with a molecular weight of 20,000) and PVA 20,000 (polyvinyl alcohol with a molecular weight of 20,000) were found to be half the value without additives (1.73 and 1.79 mg/g, respectively).

With the developed procedure, I studied the dynamic adsorption and desorption of 10 more surfactants synthesized in MOL laboratories.

I constructed an adsorption column chromatography measurement system combined with a mass spectrometer (LC-MS), which is capable of detecting flow fronts at four channels with fractional sampling and, of specific detection for the components, even with polydisperse samples at either positive or negative ionization.

It emerged that the adsorption of DBSJ containing decyl and undecyl homologs is relatively slight and nearly reversible. The adsorption affinity decreases in the sequence  $C13 > C12 > C11 > C10$ . The longer the carbon chain of the surface-active alkylbenzenesulfonate groups, the higher the adsorption of DBSJ polydisperse cocogem surfactant components. The desorption of C10 and C11 benzenesulfonate homologs confirms normal behavior, while the C12 and C13 homologs are retained. The concentrations of these components increase on the column filler during pressing for C10 and C11 and they can be eluted later by water. Examination of the break-through fronts based on a  $-(PO)_n-$  polypropylene oxide spacer (bridge group), indicated that the amount of surfactant components adsorbed is not or only slightly influenced by the length of the spacer group.

A method developed for the analysis of parallel detected break-through curves yielded only qualitative information. To obtain quantitative results demands determination of the dead-volume of the measuring system, but has not yet succeeded. As concerns the examination of the break-through curves of aqueous DBSJ solutions, the adsorption of the polydisperse DBSJ components increases highly with increasing length of the alkyl chain of alkylbenzenesulfonates.

Due to the elution of species with shorter alkyl chains, the species containing longer alkyl chains are enriched in the column before the water washes them from the surface of the adsorbent. These results are of great importance from the aspects of the oil displacement or stabilization of the oil in emulsion form.

## 8. Köszönetnyilvánítás

Szeretnék köszönetet mondani Dr. Dékány Imre akadémikus Úrnak, hogy a volt Kolloidkémiai Tanszéken lehetővé tette számomra disszertációm elkészítését. Köszönöm, hogy tanszékvezetőként mindvégig figyelemmel kísérte és hasznos tanácsokkal segítette munkámat.

Köszönetemet fejezem ki Dr. Király Zoltán egyetemi docensnek, hogy témavezetőként mindvégig hasznos elméleti és gyakorlat tanácsokkal látott el munkám során. Köszönetemet szeretném kifejezni azért is, hogy lehetővé tette számomra a résztvételt külföldi konferenciákon és ösztöndíjas utakon, ezáltal segítve kutatási témám sokrétű feldolgozását, szakmai tapasztalatok megszerzését és életreszóló élmények megélését.

Köszönettel tartozom a Magyar Olaj- és Gázipari Nyrt.-nek, hogy biztosította a korszerű infrastruktúrát és az anyagi háttérrel, valamint lehetővé tette, hogy a „Polimer-tenzides elárasztási kísérlet Algyő mezőben” című projekt keretén belül végzett kutatásaimból Ph. D. disszertációt készíthessek. Külön köszönet illeti meg Dr. Puskás Sándor és Vágó Árpád projektvezetőket, Dudás Józsefet és a projekt minden résztvevőjét.

Köszönettel tartozom Varga Dénesnek és Hornok Viktóriának gyakorlati segítségükért és a volt Kolloidkémiai Tanszék valamennyi munkatársának, akik baráti támogatásukkal segítettek a dolgozat elkészítésében.

Köszönöm családomnak és barátaimnak, hogy mindvégig mellettem álltak, bíztattak és folyamatosan biztos háttérrel biztosítottak munkám végzése során.

## 9. Függelék

### 9.1. Mikrokolorimetriás mérések kiértékelése

Dolgozatomban már korábban leírtam, hogy a titrálási görbe entalpiaadatait a kalorimetriás cellába juttatott tenzid koncentrációjának függvényében ábrázolva S alakú szigmoidális görbéket kapok, melyek kiértékelése az irodalomban is nagy bizonytalanságot mutat. A szigmoidálisnak tekinthető titrálási görbék három jellegzetes szakaszra oszthatók: premicelláris régió, posztmicelláris régió és a kettő közötti micellaképződési zóna. A premicelláris tartományban mérhető erősen endoterm hígulási folyamat entalpiaváltozása három részfolyamat bruttó hőeffektusának tekinthető: *i)* a tenzidmicellák hígulása; *ii)* a micellák bomlása egyedi tenzidmolekulákká; és *iii)* az egyedi tenzidmolekulák hígulása. A posztmicelláris tartományban észlelt közel atermikus hígulási folyamat entalpiaváltozása a tenzidmicellák (bomlás nélküli) hígulását kísérő hő. Látható, hogy a micellák bomlása, ill. képződése nem rendelhető egy konkrét tenzidkoncentrációhoz, hanem csak egy viszonylag szűk koncentráció tartományhoz. Minden görbe esetén, az átmeneti zónában kijelölhető az a koncentráció érték, amelyet a kritikus micellaképződési koncentrációval (cmc) azonosítunk. Ez az érték vagy a szigmoidális görbe inflexiós pontjának felel meg, vagy annak a pontnak, ahol a görbe két lineáris szakaszára húzott érintők és a görbe által határolt területek egyenlővé válnak. A micellaképződés entalpiáját pedig a szigmoidális görbe fesztávolságaként (magasságaként) definiálhatjuk ebben a pontban.

Szabályos S alakú szigmoidális görbék esetén az inflexiós pont és az egyenlő területek módszerével számított érték egybeesik. Méréseim azonban ritkán eredményeztek szabályos alakú görbéket, így fontosnak tartottam egy módszert kidolgozni, mellyel biztonságosan és matematikailag is megalapozottan értékelhettem ki mikrokolorimetriás adataimat.

E fejezetben bemutatom a kidolgozott értékelési módszert, melynek megértéséhez feltétlenül szükséges volt a matematikai háttér alaposabb áttekintése. Az eredeti logisztikus függvény [203] az

$$y_1 = \frac{k}{1 + ae^{-kt}} \quad (F1)$$

egyenlettel írható le, s megfelelő paraméterkorlátozásokkal használható. Egy kicsit eltérő paraméterezéssel (a továbbiakban  $a = \exp(\beta_0)$  és  $b = -\beta_1$  helyettesítésekkel) felírt egyenletet használok a továbbiakban az általam kidolgozott, a későbbiekben bemutatásra kerülő hatparaméteres egyenlettel való könnyebb összehasonlíthatóság céljából:  $k, a, b > 0$ ,

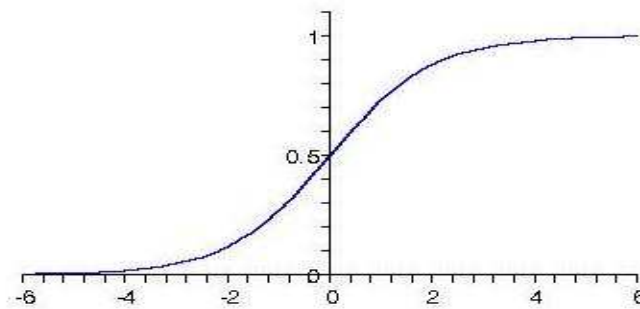
$$y_1 = \frac{k}{1 + \exp(\beta_0 + \beta_1 t)} \quad (\text{F2})$$

Az újonnan bevezetett paraméterek lehetséges értéktartománya:  $k > 0$ ,  $\beta_0$  nem tartalmaz megszorítást, és  $\beta_1 < 0$  ( $k$  és  $\beta_1$  elvben felveheti a 0 értéket, de akkor a feladat triviálisan semmitmondóvá válik).

A függvény tulajdonságai ezek után jól meghatározhatók. Ha a  $t$  időváltozó a  $(-\infty, +\infty)$  tartományban mozog, akkor függvénydiszkusszióval könnyen beláthatók az alábbi tulajdonságok:

- $0 < y_t < k$ , azaz a függvény a  $(0, k)$  intervallumban vesz fel értékeket;
- monoton növekvő;
- határértékei 0, illetve  $k$
- a  $t = -\frac{\beta_0}{\beta_1}$  helyen van inflexiós pontja.

Alakját az 1. ábra mutatja.



1. ábra: A természetes logisztikus függvény alakja

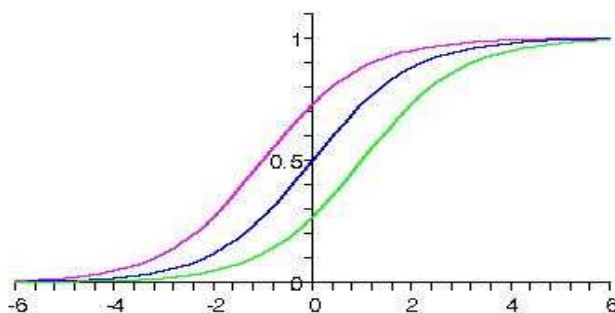
Az 1. ábrán egy  $y_1 = \frac{1}{1 + \exp(-t)}$  függvény látható, azaz az általános formában a két paraméter értéke  $\beta_0 = 0$ ,  $\beta_1 = -1$ . Ezt az egyszerű formát természetes logisztikus függvénynek nevezzük. A paraméterek jelentése a (2) egyenlet alapján meglehetősen szemléletes:

-A  $k$  paraméter az ún. telítődési paraméter (aszimptotikus plató szaturációs szint), amely azt a határt jelenti, ameddig a függő folyamatot leíró változó elmehet. A logisztikus függvény alapvetően természetes felső korláttal rendelkező, telítődési folyamatok leírására szolgál. Ilyen lehet például egy szilárd-folyadék határfelületi adszorpció, vagy a tenzidmolekulák aggregációja. A függvény értéke az inflexiós pontban  $\frac{k}{2}$ . Ha a  $k$  paraméter értéke nő az azt is

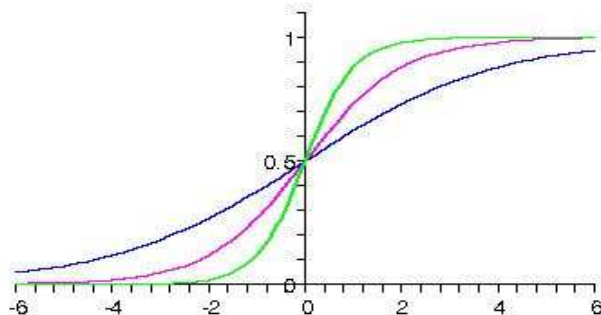
jelenti, hogy egyre később éri el a függvény a fordulópontot, egyre tovább viselkedik hasonlóan vagy megközelítőleg úgy, mint egy exponenciális függvény. Mivel  $k$  a növekedés korlátját jelenti (ha végtelenbe tart) a növekedés a korlátozás nélküli esethez fog hasonlítani.

– A  $\beta_0$  paraméter egyfajta eltolási paraméter, de nem a szokásos egyszerű (lineáris) értelemben. Növekedése jobbra tolja el a görbét. Az eltolás mértéke legjobban az inflexiós ponton mérhető le: ott a görbét  $\frac{-1}{\beta_1}$  mértékkel tolja el.

A  $\beta_1$  paraméter az alakparaméter: növekedése (abszolút értékben) meredekebbé teszi a függvényt, nagyobb  $\beta_1$  esetén hamarabb közelíti meg a telítődési szintet. Mivel az inflexiós pont helye függ mindkét paramétertől,  $\beta_1$  elmozdítása ezt is érinti, tehát eltolást is végez. A két paraméter szerepe úgy írható le leginkább, hogy  $\beta_0$  alapvetően helyzet- (elhelyezkedési) paraméter, de érinti a meredekséget is, a  $\beta_1$  pedig alapvetően alakparaméter, de az *alak* változtatásán keresztül bizonyos értelemben érinti a *helyzetet* is.

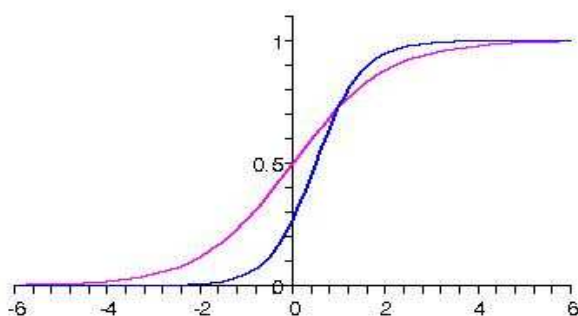


2. ábra: Logisztikus függvény különböző eltolásparaméterekkel: kék színű görbe az alapeset, lila ill. zöld színű görbe esetén  $\beta_0 = -1$  ill  $1$ .



3. ábra: Logisztikus függvény különböző meredekségi paraméterekkel: lila színű görbe az alapeset, kék ill. zöld színű görbe esetén  $\beta_1 = -2$  ill  $-0.5$ .

A 2. ábrán a természetes logisztikus függvény mellett a  $\beta_0 = 0$  megtartásával különböző meredekségi paraméterek esetén látható a logisztikus függvény: alapesetben  $\beta_1 = -1$ , a 3. ábrán  $\beta_1 = -2$ ,  $\beta_1 = 0.5$  paraméterezéssel. Végül a 4. ábrán az alapeset mellett a  $\beta_0 = 1$  és  $\beta_1 = -2$  paraméterválasztás hatása látható.



4. ábra: Természetes és általános logisztikus függvény: lila színű görbe esetén  $\beta_0 = 1$ ,  $\beta_1 = -2$  kék színű görbe esetén  $\beta_0 = 0$ ,  $\beta_1 = -1$ .

A logisztikus függvény tulajdonságainak megértéséhez figyelembe kell venni még egy további fontos tulajdonságot, amely egyben adalék a logisztikus modell származtatásához is. Ehhez el kell készíteni a (2) alakú függvény  $t$  szerinti deriváltját, és átalakítani egyszerű elemi lépésekkel:

$$\begin{aligned} \frac{\partial y_t}{\partial t} &= \frac{-\exp(\beta_0 + \beta_1 t) \cdot \beta_1 \cdot k}{[1 + \exp(\beta_0 + \beta_1 t)]^2} = \frac{-\beta_1 \cdot k}{1 + \exp(\beta_0 + \beta_1 t)} \cdot \frac{\exp(\beta_0 + \beta_1 t)}{1 + \exp(\beta_0 + \beta_1 t)} = \\ &= \frac{-\beta_1 \cdot k}{1 + \exp(\beta_0 + \beta_1 t)} \cdot \left(1 - \frac{1}{1 + \exp(\beta_0 + \beta_1 t)}\right) = -\beta_1 y_t \left(1 - \frac{y_t}{k}\right) = -\frac{\beta_1}{k} y_t (k - y_t) \end{aligned} \quad (F3)$$

A kapott alakot „szimmetrikussá” tehetjük, és így kapjuk meg azt a formát, amit a szakirodalom Robertson-féle differenciálegyenletnek nevez:

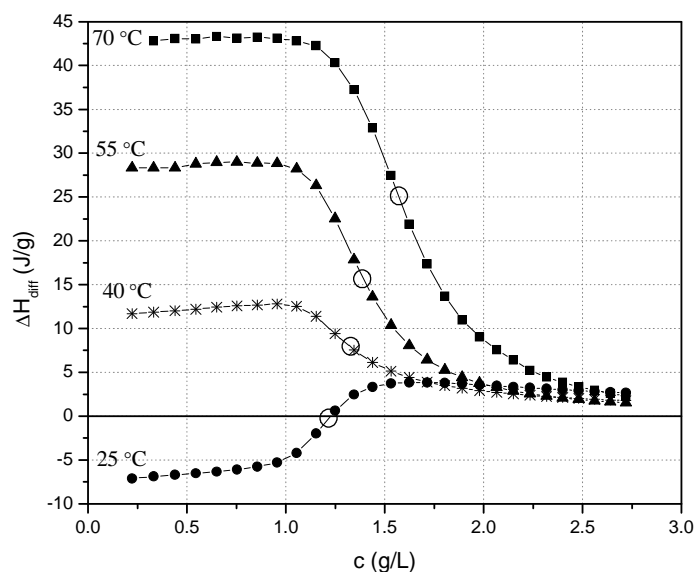
$$\frac{\partial y_t}{\partial t} = -\frac{\beta_1}{k} (y_t - 0)(k - y_t) \quad (F4)$$

A (4) forma szemléletesen mutatja a logisztikus függvény tulajdonságait: olyan növekedést ír le, amelynek üteme egyenesen arányos az alsó szinttől (0) és a felső szinttől ( $k$ ) való távolsággal. Ebből az is jól látható, hogy a növekedési ütem a 0 közelében, és a  $k$  közelében kicsi, legnagyobb értékét pedig akkor veszi fel, amikor mindkét aszimptótától egyenlő távolságra van (azaz az inflexiós pontban). Azt is láthatjuk, hogy a növekedési ütem egyenesen arányos a  $\beta_1$  paraméter abszolút értékével, és közvetlenül nem, csak közvetve függ a  $\beta_0$  értékétől.



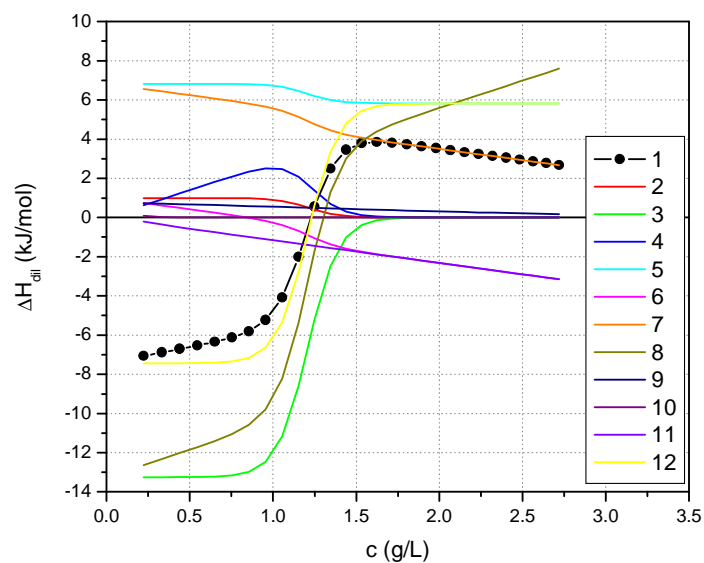
A függvény elvben bővíthető egy harmadik (mondjuk  $\beta_2 > 0$ ) additív paraméterrel, ami  $y_t$ -t tolná el függőleges irányban. Ennek a paraméternek az a jelentése, hogy a folyamat csak bizonyos pozitív értékeknél kezdődhet, ahogy természetes felső, úgy természetes alsó korlátja is van. Ez az eredeti gondolat természetes kiterjesztése lenne, azonban ezzel a szakirodalom nem foglalkozik.

A micellaképződés leírására igen jól használható a logisztikus függvény, ill. annak speciális esete, a szigmoidális görbe, ha a mért görbe „szabályos”. Méréseimnél viszont az 5. ábrán látható alakú görbéket kaptam.



5. ábra: A mérésekből kapott szigmoid jellegű görbék

Az ilyen típusú görbék illesztésére új egyenletet kellett alkalmazni. Felhasználva az irodalomban alkalmazott függvényeket [51,59,183,185], illetve az előzőekben leírt elméleti megfontolásokat, az eredeti szigmoidális függvényt, megfelelő paraméterezéssel átalakítottam, mert e görbék alakja jelentősen megváltozhat a paraméterek változtatásával. Ezt mutatja a 6. ábra.



6. ábra: A szigmoid görbék alakjának változása a paraméterek hatására.

1. Táblázat: A 6. ábrán szereplő görbék paramétereit.

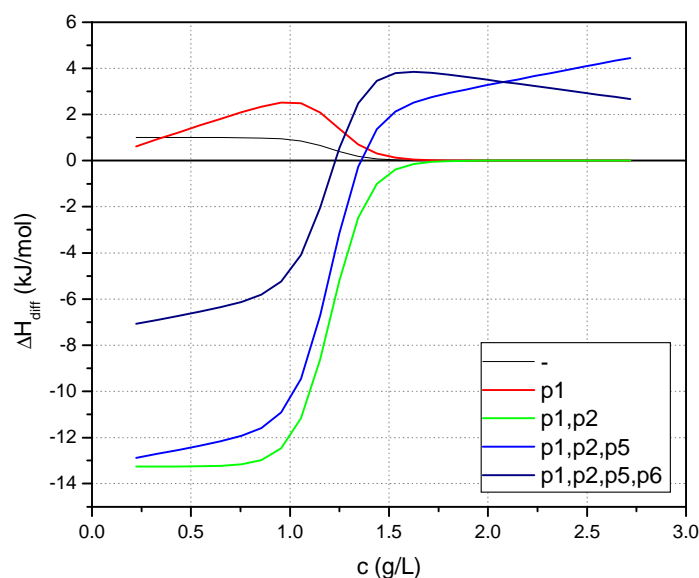
<b>Paraméterek</b>	$p_1$	$p_2$	$p_3$	$p_4$	$p_5$	$p_6$
<b>1</b>	X	X	X	X	X	X
<b>2</b>	-	-	X	X	-	-
<b>3</b>	-	X	X	X	-	-
<b>4</b>	X	-	X	X	-	-
<b>5</b>	-	-	X	X	-	X
<b>6</b>	-	-	X	X	X	-
<b>7</b>	-	-	X	X	X	X
<b>8</b>	X	X	X	X	-	-
<b>9</b>	-	-	X	-	-	-
<b>10</b>	-	-	-	X	-	-
<b>11</b>	X	-	X	X	X	-
<b>12</b>	-	X	X	X	-	X

Az  $y = \frac{k}{1 + \exp(\beta_0 + \beta_1 x)}$  egyenletben  $k$  helyébe  $p_1 x + p_2$ ,  $\beta_0 + \beta_1 x$  helyébe  $-\frac{p_3}{p_4} + \frac{1}{p_4} x$

kifejezést helyettesítve, ill. hozzáadva  $p_5 x + p_6$  kaptam egy olyan egyenletet, amely jól illeszthető a mérési pontokra:

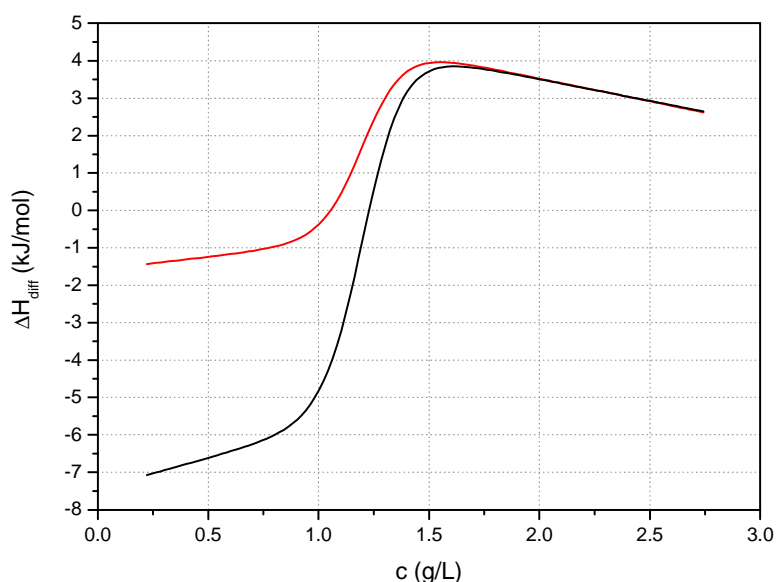
$$f(x) = \frac{p_1 x + p_2}{1 + e^{\frac{x - p_3}{p_4}}} + p_5 x + p_6 \quad (\text{F5})$$

A 7. ábra mutatja a bevezetett paraméterek figyelembevételének hatását.



7. ábra: A megalkotott egyenlet paramétereinek hatása a szigmoid görbe alakjára.

A modell alapján azt vártam, hogy a kezdeti szakasz a számlálóban lévő lineáris függvénnyel írható le, míg a nagy független változókhoz tartozó lineáris részt a második és harmadik tag írja le. A 8. ábrán viszont látható, hogy ez nincs így. A fekete görbe a mért pontokra illesztett függvény, míg a piros görbe a lineáris szakaszok paramétereivel számított függvény.



8. ábra: A mérési pontokra illesztett görbe (fekete) és a paraméterekből számított függvény (piros).

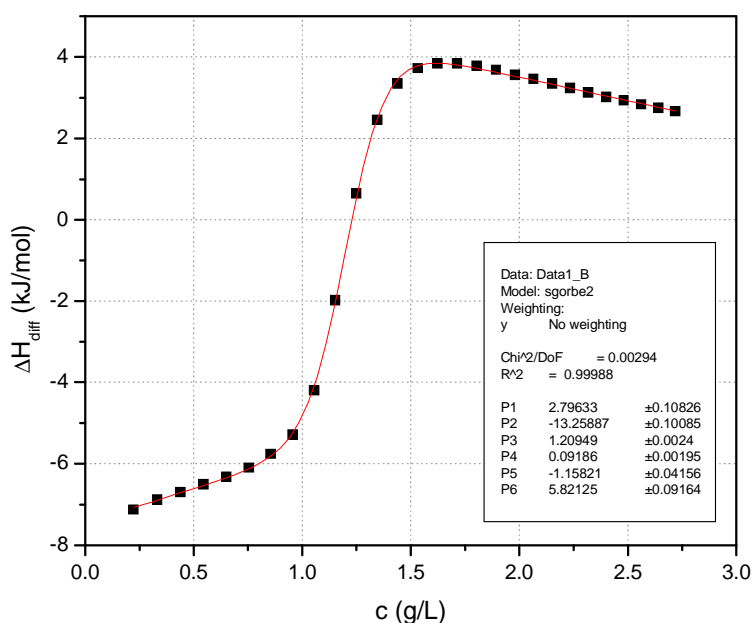
Nagy  $x$  értékekre az első tag közel nulla, mert a nevezőben lévő exponenciális kifejezés sokkal nagyobb, mint a számlálóban lévő lineáris függvény értéke. Ekkor a

$$f(x) = p_5 x + p_6 \quad (F6)$$

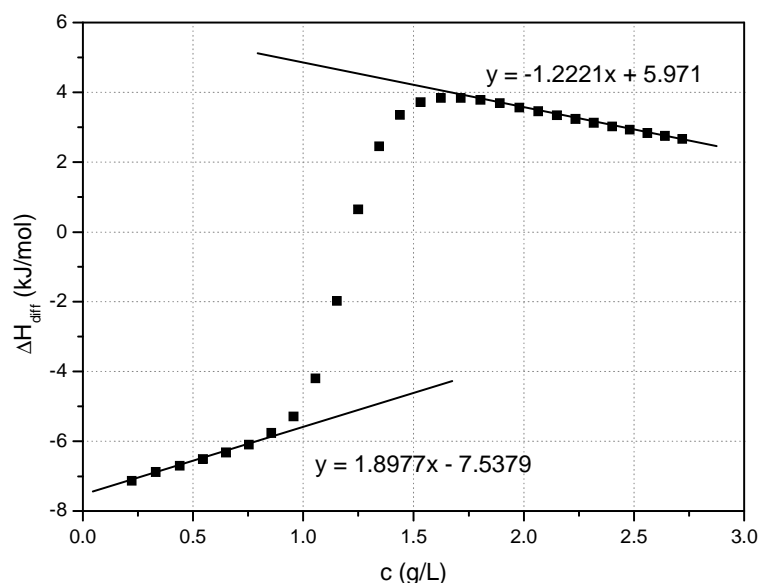
lineáris rész hatása érvényesül. Nagy abszolút értékű negatív  $x$ -kre a nevező közel 1 lesz, ekkor a számlálóban lévő lineáris függvény válik számottevővé és a nagy  $x$  értékekre kapott lineáris kifejezés együttes hatása érvényesül:

$$f(x) = p_1 x + p_2 + p_5 x + p_6 = (p_1 + p_5) x + p_2 + p_6 \quad (F7)$$

Ezért nem egyezik az előző ábrán a két görbe. A saját mérési adatokat tartalmazó táblázatok összehasonlítása után arra a következtetésre jutottam, hogy  $p_5$  és  $p_6$  nagymértékű egyezést mutat  $m_2$  és  $b_2$  -vel. Azaz csak a görbe végére illesztett egyenes paraméterei írhatók át közvetlenül a logisztikus függvénybe. A görbe elején lévő lineáris szakasz  $m_1$  meredeksége megegyezik  $p_1 + p_5$  értékével és  $b_1 = p_2 + p_6$ .



9. ábra: A mérési pontokra illesztett görbe a kapott hat paraméterrel.



10. ábra: A mért pontok által meghatározott görbe lineáris szakaszaira illesztett egyenesek és azok egyenletei.

A függvényillesztést Origin 7.0 program segítségével végeztem, megkaptam a hat paramétert, ahol a  $p_3 = cmc$  az inflexiós pont és  $p_2 = \Delta_{mic}H$  a fesztávolság az  $cmc$  pontjában.

A  $\Delta_{mic}H$  az S-görbék kezdeti és végső, lineáris szakaszaira illesztett egyenesek távolsága (az S-görbék fesztávolsága) a  $cmc$  pontjában. Ha a  $()$  számú függvény megfelelően illeszthető a kísérleti pontokra, akkor a  $\Delta_{mic}H$  is megkapható paraméterként. Ellenkező esetben az egyenlő területek módszerével kapott  $cmc$  pontjában kell meghatározni a fesztávolságot. Optimális esetben az inflexiós pont és az egyenlő területek módszerével kapott „ $cmc$ -pont” egybeesik, ami lehetőséget ad a kétféle értékelés összehasonlítására is.

Az illesztés eredményeképpen kapott a hat paramétert Maple programcsomag használatával dolgoztam fel. A Maple rendszerben létrehoztam egy munkalapot, amely tartalmazza a  $cmc$  és a  $\Delta_{mic}H$  kiszámításához szükséges utasításokat, valamint a kezdeti paramétereket ( $p_1, \dots, p_6$ ).

A program inputja az Origin által meghatározott hat paraméter:  $p_1, \dots, p_6$ . Ezek egy-egy utasítások lesznek.

**p1 := 0.48815;**

**p2 := 20.81006;**

```
p3 := 9.98714;
```

```
p4 := -1.65041;
```

```
p5 := 0.05355;
```

```
p6 := -35.57385;
```

Definiálom a hatparaméteres függvényt:

```
f := x -> (p1 * x + p2) / (1 + exp((x - p3) / p4)) + p5 * x +  
p6;
```

A  $+\infty$  és  $-\infty$  ben vett határértékek alapján meghatározott egyeneseket is definiálom egy-egy utasítással:

```
ll := x -> p5 * x + p6;
```

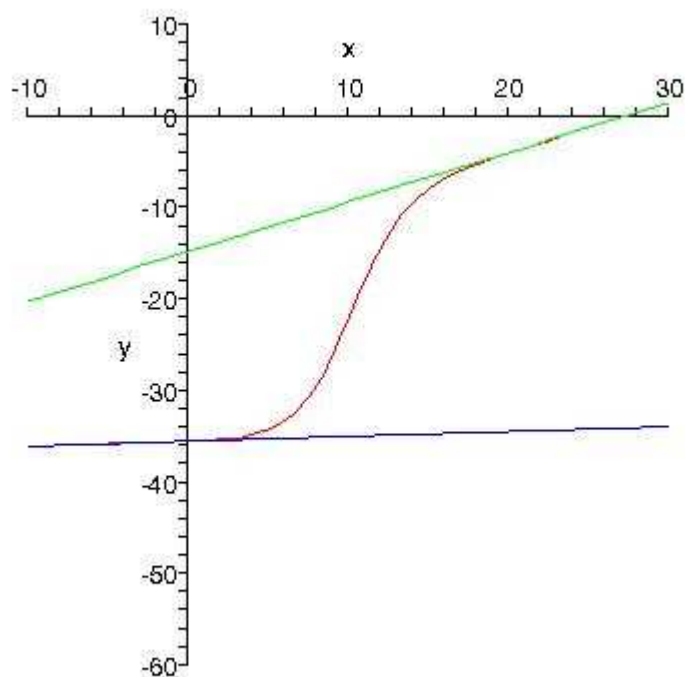
```
lr := x -> (p1 + p5) * x + p2 + p6;
```

Majd a két egyenes különbségét. Erre a későbbiekben a  $\Delta_{\text{mic}}H$  számolásánál lesz szükségem:

```
ldiff := lr(x) - ll(x);
```

Kirajzoltatom egy alkalmas intervallumon a szigmoid- és az érintő görbéket:

```
plot ([f(x), ll(x), lr(x)], x = -10 .. 30, y = -60 .. 10,  
color=[red, blue, green]);
```



A következő utasítások az integrálkülönbségek definiálását tartalmazzák a megfelelő intervallumokban:

```
ls := int (ll(x) - f(x), x = -infinity..cmc);
```

```
rs := int (f(x) - lr(x), x = cmc..infinity);
```

Keresem azt a pontot, ahol az előbb definiált integrálkülönbségek egyenlőek:

```
eq := ls = rs;
```

Megoldom az előző egyenletet, a kapott gyökök közül a pozitív lesz a *cmc* :

```
cmc_x := solve (eq, cmc);
```

A fentebb definiált érintőgörbék különbsége egyenes segítségével kiszámolom az előző pontban meghatározott *cmc* -hez tartozó  $\Delta_{\text{mic}}H$  értékét:

```
delta_h := eval(ldiff(x), x = cmc_x);
```

Ezzel a munkalappal könnyen és gyorsan kiszámoltam adott  $p_1, \dots, p_6$  paraméterekkel definiált szigmoid görbéhez tartozó *cmc* -hez és  $\Delta_{\text{mic}}H$  értéket. A munkalapnak nagy előnye, hogy templátként is használható, így a kiértékelés meggyorsítható hatékonyságcsökkenés nélkül.

A kidolgozott módszerrel több száz tenzid és tenzidkeverék minősítését végeztem el a MOL Nyrt.-nek.